BERICHTE

DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDAKTEUR: P. JACOBSON.

STELLVERTRETENDER REDAKTEUR: R. STELZNER.

VIERZIGSTER JAHRGANG.
(1907)

BAND III.

BERLIN.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

KOMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. KARLSTRASSE 11.

1907.

Nächste Sitzung: Montag, 24. Juni 1907, Abends 8 Uhr präzise, übernächste Sitzung: Montag, 8. Juli 1907, Abends 8 Uhr präzise, im Hörsaal des Hofmann-Hauses (Sigismundstr. 4).

Inhaltsangabe zu Nr. 10.

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Nächste Sitzung: Montag, 8. Juli 1907, Abends 8 Uhr präzise,
übernächste Sitzung: Montag, 22. Juli 1907, Abends 8 Uhr präzise,
im Hörsaal des Hofmann-Hauses (Sigismundstr. 4).

Inhaltsangabe zu Nr. 11.

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Nächste Sitzung: Montag, 22. Juli 1907, Abends 8 Uhr präzise,
übernächste Sitzung: Montag, 14. Oktober 1907, Abends 8 Uhr präzise,
im Hörsaal des Hofmann-Hauses (Sigismundstr. 4).

Inhaltsangabe zu Nr. 12.

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Nächste Sitzung: Montag, 14. Oktober 1907, Abends 8 Uhr präzise, übernächste Sitzung: Montag, 28. Oktober 1907, Abends 8 Uhr präzise, im Hörsaal des Hofmann-Hauses (Sigismundstr. 4).

Inhaltsangabe zu Nr. 13.

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Die **Bibliothek** im Hofmann-Hause, Sigismundstraße 4, II. Stock, ist Montags von 4—8 Uhr, Donnerstags von 10—2 Uhr, an den übrigen Wochentagen von 3—7 Uhr geöffnet. Vom 15. August bis 1. Oktober bleibt sie geschlossen.

Besondere Sitzung vom 1. Juni 1907.

Vorsitzender: Hr. C. Graebe, Präsident.

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung, indem er auf den Besuch durch zahlreiche Gäste und auswärtige Mitglieder hinweist. Er begrüßt zunächst die Vertreter der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, des Kgl. Materialprüfungsamtes (Gr. Lichterfelde) und der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, welche der Einladung des Vorstandes gefolgt sind. Von auswärtigen Mitgliedern und Gästen sind u. a. anwesend die HHrn.: Hofrat Prof. Dr. A. Bernthsen (Ludwigshafen), Prof. Dr. W. Biltz (Clausthal), Prof. Dr. B. Brauner (Prag), Dr. K. Drucker (Leipzig), G. Th. Forbes (Cambridge, Mass.), Dr. P. Julius (Ludwigshafen), Dr. B. Kuzma (Prag), Geh. Rat Prof. Dr. A. Ladenburg (Breslau), Prof. Dr. M. Le Blanc (Leipzig), Geh. Rat Prof. Dr. R. Meyer (Braunschweig), Prof. Dr. R. Möhlau (Dresden), Geh. Rat Prof. Dr. A. Remelé (Eberswalde), Dr. Rosenberg (Biebrich), Verlagsbuchhändler B. Tepelmann (Braunschweig), Prof. Dr. J. Wagner (Leipzig), Dr. E. Wilke-Dörfurt (Göttingen). Der Vorsitzende heißt die Versammelten willkommen, besonders aber Hrn. Prof. Dr. Th. W. Richards aus Cambridge (Mass.), dessen zusammenfassender Vortrag

»Neuere Untersuchungen über die Atomgewichte«

den einzigen Gegenstand der Tagesordnung bildet.

An den Vortrag schließt der Vorsitzende folgende Ansprache:

»Hochgeehrter Herr Kollege!

Die große Zahl der Zuhörer, die sich heute hier versammelt haben, um Ihren Worten zu lauschen, zeigt, welch reges Interesse Ihrem Vortrag entgegengebracht worden ist, und der reiche Beifall,

der Ihnen soeben gespendet wurde, beweist, in wie vortrefflicher Weise Sie es verstanden haben, die hochgespannten Erwartungen zu erfüllen.

Vor einem Jahrhundert hatte Dalton den ersten Versuch gemacht, eine Tabelle der Atomgewichte aufzustellen. Seit jenem Zeitpunkt ist die Bestimmung dieser Konstanten immer eine der wichtigsten und vornehmsten Aufgaben der Chemie gewesen. Es lassen sich nun im Verlaufe dieser Zeit drei große Epochen unterscheiden. Die erste ist mit dem Namen von Berzelius, dem Begründer exakter Atomgewichtsbestimmungen, gekrönt; die zweite entspricht den klassischen Arbeiten von Marignac und Stas. Die dritte Epoche, in der wir uns augenblicklich befinden, wurde angeregt durch die Auffindung des periodischen Systems und vor allem durch die moderne Entwicklung der physikalischen Chemie. In derselben zeigt sich zum ersten Male der bedeutende Einfluß der in den Vereinigten Staaten von Nordamerika ausgeführten Untersuchungen. Das Licht wissenschaftlicher Forschung, welches, von Europa ausgehend, über den Ozean hinüber strahlte, leuchtet jetzt glänzend zurück. Unter den Forschern dieser dritten Epoche haben Sie, hochverehrter Herr Kollege, sich für immer eine hervorragende Stellung erworben.

Wir waren daher hocherfreut, aus Ihrem Munde die Schilderung Ihrer Arbeitsmethoden und Ihrer wissenschaftlichen Ziele zu vernehmen. Empfangen Sie dafür unseren besten Dank! Mögen Sie auch fernerhin auf dem von Ihnen so erfolgreich bearbeiteten Untersuchungsgebiet zu reichen Früchten gelangen!«

Der Vorsitzende:
C. Graebe.

Der Schriftführer:
C. Schotten.

Sitzung vom 10. Juni 1907.

Vorsitzender: Hr. S. Gabriel, Vizepräsident.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüßt das auswärtige Mitglied, Hrn. Prof. Dr. O. Aschan (Helsingfors).

Er teilt sodann mit, daß die Société Chimique de France in den Tagen vom 16.—18. Mai d. J. ihr 50-jähriges Bestehen festlich begangen hat. Unsere Gesellschaft hat der an sie ergangenen Einladung entsprochen, indem sie die HHrn. C. Graebe, C. Liebermann und C. A. v. Martius zu der Pariser Feier entsandte. Der Société Chimique wurde die folgende, von Hrn. C. Graebe verfaßte und überreichte Adresse gewidmet:

Die Deutsche Chemische Gesellschaft schätzt sich glücklich, heute ihrer älteren Schwester, der Société Chimique de France, ihre besten Glückwünsche und die Versicherung aufrichtiger Sympathie und Bewunderung darzubringen.

Als vor jetzt fünfzig Jahren drei junge Chemiker in Paris den Plan faßten, einen Verein zu gründen, um durch Vorträge sich gegenseitig das Studium zu erleichtern, da konnten sie wohl kaum ahnen, welche reichen Früchte aus dem von ihnen ausgestreuten Samenkorn hervorgehen würden. Diesen ersten Pfadfindern schlossen sich sofort einige junge Fachgenossen an, dann folgten solche, die schon bedeutende Leistungen aufzuweisen hatten. Nun erhob sich der neue Verein zu höherem Flug und entwickelte sich, dank der tatkräftigen Leitung des ersten Präsidenten Aimé Girard und dem Eifer der Mitglieder, zu einer Gesellschaft, die das Bestreben hatte, alle Chemiker zu vereinigen, und deren Ehrgeiz dahin ging, ein wichtiges Mittel zur Förderung der Chemie zu werden.

Glänzend ging diese Hoffnung in Erfüllung. In jeder Sitzung vermehrte sich die Zahl der Mitglieder, und die älteren, auf der Höhe ihres Ruhms stehenden Forscher schlossen sich den jüngeren Kollegen an. Die Namen des im Dezember 1858 gewählten Vorstandes zeigen, zu welcher Bedeutung sich in so kurzer Zeit die Société Chimique entwickelt hatte. Neben Dumas als Präsidenten gehörten ihm Pasteur, Cahours, Wurtz, Girard, Leblanc und Cloëz an, und in der Mitgliederliste befinden sich die Namen aller wissenschaftlichen Koryphäen

auf chemischem Gebiete, an denen Frankreich stets so reich war. Leider sind die meisten Mitglieder, die den ersten Werdegang Ihrer Gesellschaft mitgemacht haben, dahingeschieden. Auch einen der Bedeutendsten, Ihren unvergeßlichen Ehrenpräsidenten Marcellin Berthelot, können wir an diesem Ehrentage nicht mehr hier begrüßen. Mit tiefer Trauer denken wir daran, daß er Ihnen und uns vor zwei Monaten entrissen wurde.

Von Anfang an hat Ihre Gesellschaft mit richtigem Blick erkannt, wie segensreich für die Chemie es ist, wenn Wissenschaft und Technik freudig zusammenwirken, und sie hat es sofort verstanden, bedeutende und strebsame Industrielle, wie Kuhlmann und Scheurer-Kestner, für ihren Kreis zu gewinnen. Getreu Ihrem ersten Programm haben Sie den Ausländern aufs freundschaftlichste die Pforten Ihrer Gesellschaft geöffnet. Die jungen Chemiker, welche nach Paris kamen, um sich weiter wissenschaftlich auszubilden, waren entzückt, sich Ihnen anschließen zu dürfen, und verdankten Ihnen das Glück, einen reichen Schatz wissenschaftlicher Anregung und lieber Erinnerungen in ihre Heimat mitzunehmen.

Durch das von Ihrer Gesellschaft herausgegebene Répertoire de Chimie pure et appliquée, das Sie später mit Ihrem Bulletin vereinigten, und das Wurtz in so vortrefflicher Weise organisiert und geleitet hat, haben Sie nicht nur den Chemikern Frankreichs, sondern auch denjenigen der übrigen Länder einen großen Dienst geleistet und leisten ihn noch heute. Wir deutschen Chemiker erinnern uns dankbar der Tatsache, daß die in unserer Sprache erschienenen Arbeiten durch Ihr Répertoire und Ihr Bulletin in Frankreich allgemeiner bekannt wurden, als es ohne eine solche Wiedergabe möglich gewesen wäre.

Auch sonst haben Sie wiederholt die Initiative zu freundschaftlichem internationalen Verkehr und Zusammenwirken ergriffen. So ging auf dem Pariser Chemikerkongreß im Jahre 1889 von Ihnen die Anregung zur internationalen Regelung der Nomenklatur aus; nachdem Sie während dreier Jahre mit großem Eifer und Fleiß an dieser Aufgabe gearbeitet hatten, kam der Kongreß in Genf zustande, der, dank Ihrer vortrefflichen Vorarbeit, zu ersprießlichen und wichtigen Resultaten führte. Im Jahre 1900 haben Sie dann von neuem bei Gelegenheit der beiden chemischen Kongresse in Paris Ihre Fachgenossen mit derselben Liebenswürdigkeit und dem gleichen Entgegenkommen empfangen.

Die rasche und glänzende Entwicklung, welche die Société Chimique genommen hatte, war zehn Jahre nach der Gründung Ihrer Gesellschaft ein wesentlicher Anstoß, auch in Deutschland eine ähnliche Vereinigung zu bilden. Ihre Organisation neben derjenigen der Chemical Society war ein Modell, welches uns diese Aufgabe wesentlich erleichterte.

An dem heutigen Tage können Sie mit berechtigtem Stolz auf die fünfzig ersten Jahre Ihres Schaffens und Wirkens zurückblicken. Die

Deutsche Chemische Gesellschaft wünscht von Herzen, daß der neue Lebensabschnitt, in welchen die Société Chimique de France eintritt, ein ebenso fruchtbringender und segensreicher werden möge. Diesem Wunsche fügen wir noch den zweiten hinzu, daß auch die Beziehungen zwischen der französischen und deutschen chemischen Gesellschaft in derselben angenehmen Weise wie bisher — auf gegenseitige Sympathie und Wertschätzung gestützt — fortbestehen werden.

C. Graebe,
Präsident.

W. Will, *Schriftführer.* *C. Schotten,* *Schriftführer.*

Nachdem der Vorsitzende bekannt gegeben hat, daß von dem »Deutschen Verein zum Schutze des gewerblichen Eigentums« an unsere Gesellschaft eine Einladung zu dem vom 3.—8. September d. J. in Düsseldorf tagenden Kongresse ergangen ist, verliest der Schriftführer den weiter unten abgedruckten Auszug aus dem Protokoll der Vorstandssitzung vom 28. Mai 1907.

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Neirath, L. F., Berlin;
Charon, E., Paris;
Bauer, Dr. E., Paris;
Kunz-Krause, Dresden;
Glinka, N., Poretschje;
Ammeseder, F., Prag;
Marcusson, Dr. J., Berlin;
Heise, Prof., Bochum;
Speh, C. F., New Haven.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Kanasirski, Georg, Körnerstr. 28,
Fischer, Waldemar, Hohestraße 18,
Zortmann, Israel, Sternwartenstr. 44,
Ruggli, Paul, Härtelstr. 21 II,
Komagel, Georg, Albertstr. 30,
Picton, Normann, Talstr. 15 III,
Rosanoff, Nicolaus, Hohenzollernstr. 8 II,
Meisenburg, Kurt, Linnéstr. 6 p.,
Kemmerich, Wilhelm, Simonstr. 8 II,
Koppe, Ernst, Emilienstr. 24 II,
Hilscher, Friedrich, Königstr. 5 II,
Staiger, Fritz, Kurprinzstr. 20,
Kiessling, Otto, Windmühlenstr. 43 II,
Posnjak, Georg, Kronprinzstr. 51 I,
} Leipzig
Borchers, Erich, Glockengießerstr. 1, Goslar
Kretzschmar, Hermann, Neefestr. 40 I, Chemnitz
} (durch A. Hantzsch und J. Stobbe);

Richter, Apotheker Gideon, Üllöi ut 105, Budapest (durch R. Wolffenstein und E. Peltner);

Rach, O., Engelstr. 9, Hauptmann, Peter, Schillerstr. 1, Hercher, Richard, Lutherstr. 30, } Jena (durch L. Wolff und R. Marburg);

Riabouschynski, Theodor, Miasnizkaia, Moskau (durch W. Scharwin und P. Jacobson);

James, Thomas Campbell, University College of Wales, Aberystwyth (durch J. J. Sudborough und P. Jacobson);

Schrader, Dr. Georg, Windscheidstr. 23, Charlottenburg V (durch S. Litthauer und R. Grüter);

Thomann, Ed., Leonhardstr. 18, Zürich I (durch A. Werner und P. Pfeiffer);

Pointet, Gaston, Villeneuve-la-Garenne (Seine), Frankreich (durch E. Noelting und E. Wild);

Levites, Semen, Rjeswyi Ostrow, St. Petersburg (durch A. Faworsky und E. Biron);

Bockmühl, Max, Bayerstr. 55 II, Aufgang III, München (durch A. Einhorn und C. Ladisch);

Pfister, Karl, Nymphenburger Str. 47 I, München, Hess, Hermann, Luisenstr. 35, München } (durch O. Dimroth und C. Diels);

Barbier, A., 12 Boulevard Georges Favon, Genf, Breslauer, Joseph, Ecole de Chimie, », Gams, Alfons, Rue Levrier 3, », Soloveitchik, Max, Rue du Conseil général 14, », Albertini, Alberto, Rue de Candolle 2, », Hüssy, Hans, Rue de Carouge 8, », Hüssy, Richard, Rue du Conseil général 16, », Radosevic, Radoslan, Boulevard du Pont d'Arve 9, Genf, Popper, Nicolaus, Boulevard du Pont d'Arve 9, Genf, Holsboer, Max, Rue de Candolle 4, Genf, König, Carl, Boulevard du Pont d'Arve 7, » } (durch A. Pictet und F. Kehrmann);

Sabo, Charles, Gaesti (Rumänien) (durch A. Pictet und F. Kehrmann);

Benz, Dr. Max, Zürich, Eidgenöss. Chemiegebäude, Krausz, Dipl. Chem. Laszlo, Zürich, Eidgenöss. Chemiegebäude, Mayer, Dipl. Chemiker Erwin W., Zürich, Eidgenöss. Chemiegebäude } (durch R. Willstätter und A. Pfannenstiel);

Lytsikas, Michael, Joachimstalerstr. 26, Charlottenburg (durch A. Rosenheim und R. J. Meyer).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

211. Jahresberichte von C. Merck. XX. Jahrgang, 1906. Darmstadt 1907.
226. Jahrbuch des Vereins der Spiritusfabrikanten in Deutschland. 7. Band, 1907.
773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von F. B. Ahrens. XI. Band, Heft 12: M. Scholz: Die optisch-aktiven Verbindungen des Schwefels, Selens, Zinns, Siliciums und Stickstoffs. Stuttgart 1907.
1832. Semmler, F. W. Die ätherischen Öle nach ihren chemischen Bestandteilen. 4. Band. 14. Lieferung. Leipzig 1907.
1880. Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie, herausgegeben von C. Friedheim. 29.—33. Lieferung. Heidelberg 1907.
1898. Nummernliste der Deutschen Patentschriften nach 8000 Gruppen sachlich geordnet. Teil I—V. 1907.
106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von C. Bodländer, W. Kerp und J. Troeger. Für 1907, Heft 7. Braunschweig 1907.
1907. Arrhenius, S. Das Werden der Welten. Aus dem Schwedischen übersetzt von L. Bamberger. Leipzig 1907.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
S. Gabriel.	C. Schotten.

Auszug aus dem

Protokoll der Vorstands-Sitzung

vom 28. Mai 1907.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder: S. Gabriel, A. Bannow, E. Buchner, C. Duisberg, E. Fischer, G. Kraemer, C. Liebermann, W. Nernst, A. Pinner, R. Pschorr, C. Schotten, W. Staedel, H. Wichelhaus, W. Will, O. N. Witt, sowie der Generalsekretär Hr. P. Jacobson und der Verwaltungssekretär Hr. R. Stelzner.

Auszug aus Nr. 20. Die Deutsche Chemische Gesellschaft ist aufgefordert worden, in den »Ausschuß zur Wahrung der gemein-

samen Interessen des Chemikerstandes«, der zurzeit aus je zwei Vertretern des »Vereins Deutscher Chemiker«, der »Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker« und des »Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands« besteht, durch Delegation von zwei Vertretern mit Sitz und Stimme förmlich einzutreten. Der Vorstand beschließt, dieser Aufforderung der bisher an dem Ausschuß beteiligten Vereine zu entsprechen, und delegiert als Vertreter der Deutschen Chemischen Gesellschaft die HHrn. Buchner und Will in diesen Ausschuß.

Auszug aus Nr. 21. Der Vorstand bestimmt, daß das ca. im Juli d. J. herauszugebende, von den HHrn. A. Hesse und I. Bloch bearbeitete II. Generalregister des »Chemischen Zentralblatts« (die Jahrgänge 1902—1906 inkl. umfassend) an die Mitglieder im Inlande portofrei für 25 Mk., an diejenigen im Auslande portofrei für 27 Mk. 50 Pf. geliefert werden soll. Für den gleichzeitigen Bezug von Generalregister I und II wird der Preis von 40 Mk. (bezw. 44 Mk.) festgesetzt.

27. Der Vorstand nimmt Kenntnis davon, daß in der Sitzung des Kuratoriums der Hofmann-Haus-Gesellschaft m. b. H. vom 20. März d. J. die Bilanz, sowie das Gewinn- und Verlustkonto für das Jahr 1906, welches mit einem Überschuß von 5249 Mk. abschließt, vorgelegt worden sind, und daß das Kuratorium beschlossen hat, 4500 Mk. als $1^1/_2$-prozentige Dividende zu verteilen.

28. Der Vorsitzende der Hofmann-Haus-Gesellschaft, Hr. C. A. v. Martius, hat dem Vorstande mitgeteilt, daß Fräulein Katharina Scheibler (Wiesbaden) auf ihren Anteil an der Hofmann-Haus-Gesellschaft zugunsten der Deutschen Chemischen Gesellschaft verzichtet hat. Der Vorstand hat bereits Fräulein Scheibler seinen wärmsten Dank für diese Förderung des Hofmann-Haus-Unternehmens ausgesprochen.

Der Vorsitzende: S. Gabriel.

Der Schriftführer: W. Will.

Mitteilungen.

373. Theodore Williams Richards: Neuere Untersuchungen über die Atomgewichte.

(Vortrag, gehalten vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 1. Juni 1907.)

Meine Herren!

Dem Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft danke ich herzlichst für die freundliche, an mich gerichtete Aufforderung, hier über neuere Untersuchungen betreffs der Atomgewichte vorzutragen. Auch Ihnen Allen danke ich für Ihre gütige Anwesenheit. Jedermann würde über eine solche Gelegenheit, wo in der Welt sie auch sich ihm böte, glücklich sein; für einen Chemiker unter Chemikern in Berlin ist sie besonders wertvoll, denn Berlin ist heutzutage als das Zentrum chemischer Gedanken und Experimente in der ganzen weiten Welt aufzufassen.

Meine Herren! Ich soll Ihnen heute über einen Gegenstand vortragen, der mir einer der interessantesten und bezauberndsten zu sein scheint, so weit es sich um wissenschaftliche Dinge handelt. Denn die Atomgewichte sind nicht etwa bloß trockne Ziffern ohne weitere Bedeutung, sondern sie stehen zweifellos auch im Zusammenhang mit der wahren Natur der Materie, und ihre Größen lassen der intellektuellen Spekulation einen weiten Spielraum.

Es ist nicht nötig, vor dieser Hörerschaft von Fachgelehrten auf die Geschichte der Atomgewichtsbestimmung einzugehen. Sie alle wissen, daß Richter zuerst die Idee der bestimmten Verbindungsproportionen aufgenommen hat, daß Dalton unabhängig davon diese Idee wieder entdeckt und zu ihr den Begriff der multiplen Proportionen hinzugefügt hat, und daß Berzelius, Dumas, Marignac, Stas und viele andere Forscher große Abschnitte ihres Lebens der genauen Wertung dieser fundamentalen Zahlen gewidmet haben.

Der auffallendste Fortschritt in allen diesen Reihen wachsender Genauigkeit ist vielleicht von Berzelius erzielt worden, der gewaltig über die Arbeit seiner englischen Vorgänger hinausragte. Mit der Steigerung der Verfeinerungen wurde es schwerer und schwerer, irgend eine Neuerung zu den vorhergehenden hinzuzufügen, so daß die nächsten Schritte nicht so schnell folgten; aber nichtsdestoweniger machten Marignac und besonders Stas beträchtliche weitere Fortschritte.

Es konnte nicht erwartet werden, daß jede dieser Arbeiten frei von Fehlern war, denn Vollkommenheit ist kein Charakteristikum

menschlichen Strebens irgend einer Richtung. Und in der Tat sind in manchen Teilen der Untersuchungen aller dieser »alten Meister« Fehler gefunden worden. Nichtsdestoweniger aber ist ihr Werk wohl eines sorgfältigen Studiums wert. Viele Anregungen kann man aus den Schriften dieser fleißigen und befähigten Männer entnehmen, aber jede derartige Anregung muß gründlichst im Sinne der neuen physikalischen Chemie nachgeprüft werden.

Der Gegenstand des heutigen zusammenfassenden Vortrages berührt indessen nicht die älteren Atomgewichtsbestimmungen, sondern mehr diejenigen der neuesten Zeit. Um das Verständnis des Gegenstandes etwas klarer zu gestalten, wird es sich vielleicht verlohnen, kurz die Haupterfordernisse im Umriß wiederzugeben, die ein Experimentator, der einer derartigen chemischen Bestimmung näher tritt, braucht.

Vor allen Dingen sind vier wesentliche Bedingungen bei diesem Beginnen zu erfüllen, wenn die Bestimmung einen Wert haben soll.

An erster Stelle muß eine passende Substanz gefunden werden, die man in vollkommen reinem Zustande erhalten kann.

Zweitens darf diese Verbindung neben dem zu studierenden Elemente nur Elemente mit wohlbekanntem Atomgewicht enthalten.

Drittens muß die Valenz der Elemente in dieser Verbindung wohl definiert sein; die Substanz darf z. B. nicht aus einer Mischung zweier Oxydationsstufen bestehen.

Viertens muß die ausgewählte Verbindung für die Analyse geeignet sein, bezw. ihre exakte Synthese aus den gewogenen Elementen möglich sein.

Diese vier Erfordernisse liegen alle so auf der Hand, daß eine weitere Spezialisierung hier nicht notwendig ist. Ihre Erfüllung ist indessen nicht immer leicht, und oft sind weitgehende chemische und physikalisch-chemische Kenntnisse erforderlich, um die richtige Auswahl der zu studierenden Substanz zu sichern. Manch eine sonst ausgezeichnete Arbeit ist wertlos geworden durch eine anfänglich falsche Auswahl des Materials; denn oft führt noch so große Sorgfalt zu keinem wichtigen Ergebnis, wenn die verwendete Substanz ungeeignet war.

Ein großer Teil des Erfolgs der modernen genaueren Arbeiten über Atomgewichte ist nur auf diese sorgfältige Auswahl des Materials zurückzuführen.

Nach der Auswahl des Materials zerfällt die darauf folgende praktische Arbeit naturgemäß in zwei Teile:

Erstens die qualitative Ausführung der Darstellung genügender Mengen wirklich reiner Substanzen, und

Zweitens die quantitative Bestimmung ihrer Zusammensetzung oder ihre Vergleichung mit gewogenen Mengen anderer reiner Stoffe.

Auf die Reinheit des Materials wird nicht immer genügende Sorgfalt gelegt. Nicht selten verwendet jemand unendliche Mühe auf die Messung irgend welcher Eigenschaften, die eine Substanz besitzt, welche so unrein ist, daß sie keinen Augenblick weiterer Berücksichtigung wert wäre. Selbst Stas hat bei aller seiner Vorsicht nicht immer ein einigermaßen zufriedenstellendes Resultat in dieser Hinsicht erzielt. Jedoch nicht nur anorganische Chemiker und Physiker haben auf Reinheit des Materials zu sehen; die Methoden, die bei den genauesten Arbeiten angewendet werden, sind besonders auch auf die Produkte der organischen Synthese anwendbar. Je komplizierter in der Struktur und je ähnlicher die miteinander gemischten Substanzen sind, um so wissenschaftlicher und gründlicher müssen die Hilfsmittel sein, die man zur Darstellung jeder von ihnen in reinem Zustande braucht. Diese Tatsache ist niemals klarer als neuerdings gerade hier in Berlin anerkannt worden.

Die Reinheit der Präparate ist auch ebenso wichtig im quantitativen Vorgang der Analyse, obgleich dieser selbstverständlich weit verschieden von dem qualitativen bezüglich der einzelnen Umstände seiner Ausführung ist.

Bei der qualitativen Reindarstellung könnte man mitunter 90% der Substanz ohne irgend welche ängstliche Bedenken verlieren; bei der quantitativen Bestimmung dagegen darf nicht der einhunderttausendste Teil der Substanz verloren gehen, wenn man diesen Verlust verhindern kann. Nichtsdestoweniger wünscht in beiden Fällen der Forscher, am Ende seines Prozesses eine vollständig reine Substanz zu erhalten, die mit keinerlei zufälligen Verunreinigungen irgend welcher Art behaftet ist. Insoweit sind beide Prozesse analog und gestatten dieselben Betrachtungen.

Diese Frage hat soviel mit dem Erfolg moderner Arbeit zu tun, daß wir sie jetzt ausführlicher besprechen müssen.

Verschiedene Umstände physikalisch-chemischer Art sind von allgemeiner Bedeutung in ihrem starken Einfluß auf die Reinheit fast aller Präparate. Sie lassen sich allgemein aus der Tatsache herleiten, daß wir gewöhnlich die Materialien durch Änderung des Zustandes oder der Phase, in welcher sie vorhanden sind, reinigen. Wir reinigen z. B. ein Salz durch Auflösen und Krystallisieren. Hierbei bringen wir es zunächst in die flüssige Phase und dann wiederum in den festen Zustand zurück. Weiter reinigen wir eine Flüssigkeit durch Destillation, ein Prozeß, welcher natürlich ebenfalls eine doppelte Phasenänderung einschließt. Daher hängt der Grad der Reinigung,

die man auf irgend einem solchen Wege ausübt, in jedwedem Falle davon ab, was in dem Augenblick der Abscheidung der neuen Phase sich ereignet, sowie von der Vollständigkeit, mit der diese Phase von der zurückbleibenden getrennt werden kann.

Eine dieser allgemein gültigen Regeln ist folgende:

Jede Substanz, die sich in einer festen Phase abscheidet, hat die Neigung, auf ihrer Oberfläche oder in ihrem Innern einen Teil der anderen Substanz in der Phase, aus der sie abgeschieden wurde, zurückzuhalten[1]).

Diese Neigung kann sehr groß sein, wie in dem Falle der isomorphen Substanzen, oder sehr klein, wie in dem Falle des Einschlusses von Wasserstoff in elektrolytisch dargestelltem Metall. Sie zeigt sich bei den Erscheinungen, die man feste Lösung oder Okklusion und Adsorption nennt. Zu diesen zwar prinzipiell verschiedenen, aber im vorliegenden Falle in gleicher Weise wirkenden Erscheinungen kommt für praktische Zwecke noch die weniger innige Inklusion kleiner Zellen der ursprünglichen Phase in die neue feste hinzu. Praktisch kann man niemals mit Sicherheit, wenn man nicht das Gegenteil beweisen kann, annehmen, daß eine neugebildete feste Phase nicht einen Teil derjenigen, aus welcher sie hervorgegangen ist, einschließt. Viele Beispiele könnte man hierfür angeben.

Alle Niederschläge oder Krystalle aus wäßrigen Lösungen enthalten Wasser, das nicht chemisch gebunden ist, selbst die wundervoll glänzenden und anscheinend trocknen Krystalle des elektrolytischen Silbers. Dieses scheint sehr rein zu sein, aber es enthält in Wirklichkeit sowohl Wasser als auch Silbernitrat[2]).

Daher muß man in der Regel jede solche feste Substanz, welche genau zu wägen ist, in einer trocknen Atmosphäre vor dem Wägen schmelzen, um zufällig vorhandenes Wasser auszutreiben. Einfaches Erhitzen, selbst auf 200° oder höher, ist nicht hinreichend, da die Spuren der eingeschlossenen Flüssigkeit nicht imstande sind, ihren Weg aus der dicht gefügten festen Struktur zu erzwingen.

Ja, nicht nur ein Teil der Flüssigkeit wird auf obige Weise mit jedem Niederschlage mitgerissen, sondern es können auch Spuren irgend welcher anderen Substanzen, die in der Lösung vorhanden sind, ebenfalls mit eingeschlossen werden[3]). Bei allen möglichen gegenseitigen Fällungen enthält leicht der Niederschlag Spuren aller

---

[1]) Richards, Ztschr. für physikal. Chem. **46**, 189 [1903].

[2]) Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick, Phil. Trans. **175**, 470 [1884]. — Richards, Proc. Amer. Acad. **23**, 177 [1887]. — Richards, Collins und Heimrod, Ztschr. f. phys. Chem. **37**, 336 [1900].

[3]) z. B. Richards und Parker, Proc. Amer. Acad. **31**, 67 [1894].

anwesenden Säuren und Basen neben den Elementen, die der Hauptsache nach den Niederschlag zusammensetzen. Silberchlorid z. B., das aus einer Lösung von Natriumchlorid durch Silbernitrat gefällt ist, kann Spuren von Natriumchlorid, Silbernitrat oder Natriumnitrat enthalten, je nach der Art der Fällung[1]). Die einzige Methode, sich gegen diese Fehler zu schützen, liegt in der Ausführung der Fällung aus möglichst verdünnten Lösungen.

Derjenige Anteil der Substanz, der auf diese Weise nur an der Oberfläche festgehalten oder adsorbiert wird, kann in der Regel durch gründliches Waschen entfernt werden, aber ein Teil ist möglicherweise unterhalb der Oberfläche eingeschlossen, und diesen Teil kann keinerlei Waschen entfernen.

Offenbar können Niederschläge, die eine lockere, schwammige Beschaffenheit haben, z. B. Silberchlorid, erfolgreicher ausgewaschen werden, als starre, krystallinische; denn die innersten Poren der schwammigen Niederschläge sind zugänglich, während diejenigen der krystallinischen einem ganz festen Gefüge angehören.

Nicht nur feste Körper, die sich aus Flüssigkeiten gebildet haben, neigen dazu, die Verunreinigungen, welche sie im Augenblick ihrer Bildung umgeben, festzuhalten, sondern auch feste Körper, die aus anderen festen Körpern hervorgegangen sind, zeigen dieselbe Neigung. So enthält Kupferoxyd, das man durch Glühen des basischen Nitrats dargestellt hat, stets Stickstoff, welcher erst bei der Temperatur, bei der das Oxyd sich zu zersetzen beginnt, entfernt wird. Der Gefangene ist nicht imstande zu entweichen, bevor nicht die Gefängniswände niedergerissen sind[2]).

In beträchtlichem Grade ist der Grund für die Überlegenheit der neuesten Atomgewichtsbestimmungen gegenüber den älteren Arbeiten von Stas und seinen Zeitgenossen auf die sorgfältige Entfernung dieser Fehlerquellen zurückzuführen.

Nicht nur eingeschlossen wird eine Flüssigkeitsphase zum Teil in einen festen Körper, der sich aus ihr abscheidet, sondern es haftet auch eine Menge Flüssigkeit an der Oberfläche des festen Körpers. Für die Darstellung reiner Substanzen spielt das Abschleudern der Krystalle bei der Entfernung der anhaftenden Mutterlauge eine große Rolle. Die Vorzüge des Zentrifugierens, das seit langem in der Technik angewendet wird, haben merkwürdigerweise bei wissenschaftlichen Forschern nur wenig Anklang gefunden. Zweifellos hat ihre ununterbrochene Anwendung seit fünfzehn Jahren viel zu dem Erfolg

[1]) Richards und Wells, Ztschr. f. anorg. Chem. **46**, 88 [1905].

[2]) Richards, Ztschr. f. anorg. Chem. **1**, 196 [1892]. Proc. Amer. Acad. **26**, 281 [1891]; **33**, 399 [1898]; **38**, 200 [1903].

der Atomgewichtsbestimmungen an der Harvard-Universität beigetragen [1]).

Die Anwendung der Zentrifuge zum Abschleudern der Krystalle sollte in allen chemischen Laboratorien einen Platz finden, ob es sich nun um organische, anorganische oder physikalisch-chemische Probleme handelt.

Jetzt kommen wir zu der Behandlung noch einer allgemeinen und wichtigen Erscheinung. Alle Flüssigkeiten neigen dazu, etwas von einer anderen Phase aufzunehmen, mit welcher sie in Berührung kommen, sei sie nun flüssig, fest oder gasförmig. Mitunter ist die Löslichkeit so gering, daß sie vernachlässigt werden könnte; aber weit häufiger, als meist angenommen wird, ist ihr Betrag beachtenswert. Die Gefäße, in welchen die Operation ausgeführt wird, sind ebenso löslich wie die Niederschläge, die darin hervorgerufen werden, oder die Gase darüber. Stas, der in Glasgefäßen arbeitete, war niemals imstande, seine Salze frei von Kieselsäure zu erhalten. Die reichliche Verwendung von Platingefäßen und Gefäßen aus geschmolzenem Quarz bei modernen Arbeiten ist ein weiterer Grund für die Genauigkeit, die man jetzt erzielt hat.

Die eventuelle Löslichkeit der Niederschläge beeinflußt auch das Resultat der endgültigen quantitativen Analyse der Substanz in leicht verständlicher Weise. Wenn ein Niederschlag etwas in Wasser löslich ist, dann kann er natürlich nicht vollständig auf dem Filter gesammelt werden, und man muß daher irgendwelche Maßregeln ergreifen, um den Betrag, welcher noch in Lösung zurückbleibt, zu bestimmen.

Weiter kommt in Betracht, daß der Endpunkt einer Reaktion schwierig zu entdecken sein wird, wenn der salzförmige Niederschlag zum Teil in Lösung bleibt; denn dieser gelöste Anteil wird durch jedes der beiden Ionen, aus denen er besteht, gefällt werden. Dies ist bekanntlich eine Konsequenz der annähernden Konstanz des sogenannten Lösungsproduktes. Daher wird eine Lösung von Chlorsilber sowohl durch ein Silbersalz als durch ein Chlorid gefällt. In einigen Fällen hat Stas diese Erscheinung erkannt, besonders bei seinen späteren Arbeiten, aber er hat sie nicht immer hinreichend beachtet. Das einfache Instrument, welches er zur Messung von Niederschlägen empfahl, die man durch Hinzufügen geeigneter Reagenzien zu solchen Lösungen hervorruft, ist seitdem verbessert und zu allgemeiner Anwendung gebracht worden und hat den Namen »Nephelometer« oder »Wolkenmesser« erhalten [2]).

---

[1]) Richards, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 104 [1905].

[2]) Richards, Ztschr. f. anorg. Chem. **8**, 269 [1895]. — Richards und Wells, Amer. Chem. Journ. **31**, 235 [1904]. — Richards, ibid. **35**, 510 [1906].

Mit diesem Instrumente, das Sie hier auf dem Tisch sehen, können winzige Spuren suspendierter Niederschläge annähernd aus der Helligkeit des Lichtes, das von ihnen reflektiert wird, bestimmt werden. Die Konstruktion ist sehr einfach. Zwei leicht geneigte Reagensgläser können teilweise oder ganz vor den Strahlen einer hellen Lichtquelle durch verschiebbare Hüllen abgedeckt werden. Die Rohre werden von oben durch zwei dünne Prismen beobachtet. die ein Bild, ähnlich dem bekannten Halbschattenapparat, ermöglichen. Die unbekannte kleine Menge der gelösten Substanz wird in dem einen Reagensglas mit Hilfe eines passenden Reagens gefällt und ein bekannter Betrag genau in derselben Weise in dem anderen Rohr behandelt. Jeder Niederschlag reflektiert nun das Licht, und die Röhren erscheinen milchig getrübt. Stellen sich dann die undurchsichtigen Hüllen bei genau derselben Höhe ein, und liefert dort der Niederschlag dem Auge in beiden Rohren die gleiche Färbung, so kann man annehmen, daß die Niederschläge gleich groß sind.

Wenn andererseits die Hülle über dem Normalrohr z. B. zweimal so hoch als die andere gezogen werden muß, dann kann man annehmen, daß der erste Niederschlag ungefähr zweimal so reichlich war.

Demgemäß kann man nun ein neues Normalrohr mit einem bekannten Betrag herstellen, ungefähr halb so konzentriert wie vorher, und einen neuen Vergleich anstellen. Auf diesem Wege kann man in sehr kurzer Zeit den Betrag eines suspendierten Niederschlages in dem unbekannten Rohr mit beträchtlicher Genauigkeit bestimmen und danach die Spur der gelösten Substanz feststellen.

Dieses Instrument, das Nephelometer, spielte eine wichtige Rolle für die Genauigkeit der modernen Arbeiten, indem es das Auffinden von Spuren von Substanzen ermöglichte, die sonst nicht hätten bestimmt werden können.

Die unerwünschte Lösung fester Körper in Flüssigkeiten ereignet sich besonders leicht, wenn man Salze schmilzt, um sie von Wasser frei zu erhalten. Bei den hohen erforderlichen Temperaturen werden die Gefäße oft angegriffen, und man muß fortwährend darüber wachen, daß diese Fehlerquelle vermieden wird[1]).

Wie Sie wissen, neigen Flüssigkeiten dazu, nicht nur feste Körper aufzulösen, sondern auch Gase, sowie auch andere Flüssigkeiten. So hat Stas zweifellos sein Silber mit Sauerstoff verunreinigt, als er es in einer oxydierenden Umgebung schmolz. Bei seiner Methode, das Silber plötzlich abzukühlen, indem er es in Wasser tauchte, konnte der Sauerstoff nicht entweichen. Der Fehler von 0.05 % in seinem

---

[1]) z. B. Richards und Stähler, diese Berichte **39**, 3617 [1906].

Atomgewichtswerte für Chlor muß auf diese Quelle zurückgeführt werden; denn er nahm an, daß sein Silber rein sei, und daß die Gewichtszunahme bei der Verwandlung in das Chlorid das gesamte hinzugefügte Chlor darstelle. Diese Schwierigkeit ist erst in neueren Arbeiten bewältigt worden, indem man allen Sauerstoff peinlichst ausschloß und das Schmelzen entweder im Vakuum oder im Wasserstoff ausführte[1]).

Betreffs der für diese Art von Arbeiten geeigneten Wagen möchte ich an die übliche Frage erinnern, die man oft an mich gerichtet hat: »Was für wunderbar feine Wagen müssen Sie doch haben, um Atome zu wägen!« In Wirklichkeit ist jede gute Wage, die konstante Ergebnisse anzeigt, gut genug. Die üblichen Wägefehler rühren von dem wechselnden Auftrieb der Luft her und der veränderlichen hygroskopischen und elektrischen Beschaffenheit der Oberfläche der gewogenen Gefäße. Diese Fehler können selbst durch die teuersten und empfindlichsten Wagen nicht korrigiert werden, sondern müssen sorgfältig mit größter Aufmerksamkeit durch besondere Vorsichtsmaßregeln betreffs der Gefäße eliminiert werden. Die bewunderswerte und bedeutsame neuere Arbeit von Hrn. Landolt gibt ein packendes Beispiel für diese Tatsache. Die Wägungen sollten immer durch Substitution ausgeführt werden, indem man als Gewichte Taragefäße wählt, die dem zu wägenden Gefäß, welches die Substanz enthält, genau gleichen. Die Rolle, welche die Wage selbst spielt, ist fast stets der genaueste Teil des Prozesses.

Eine der beharrlichsten Fehlerquellen bei jedem quantitativen Arbeiten ist die unvermutete Anwesenheit von hygroskopisch festgehaltenem Wasser. Diese allgegenwärtige Substanz kann man nicht leicht durch chemische Reaktion nachweisen, und sie verursacht oft keine wesentliche Veränderung in der äußeren Erscheinung der Substanz, in der sie vorhanden ist. Um den bösartigen Einfluß dieser anscheinend so unschuldigen Verunreinigung darzutun, wollen wir einen spezifischen Fall beobachten.

Angenommen, das Atomgewicht des Nickels wäre die durch eine Brombestimmung im Nickelobromid zu bestimmende Konstante, und es wäre 0.1 % Wasser in dem zu analysierenden Salz vorhanden. Dieser verhältnismäßig kleine Betrag einer Verunreinigung würde den aus den Beobachtungen resultierenden Wert für das Atomgewicht des Nickels um 0.22 Einheiten, nämlich von 58.71 auf 58.93 erhöhen oder um mehr als 0.3 %. Wäre dieselbe Menge Kobaltobromid als Ver-

---

[1]) Richards und Wells, Pub. Carnegie Inst. **28**; auch Ztschr. für anorgan. Chem. **46**, 70 [1905].

unreinigung anwesend, dann würde ein Fehler von nur $^1/_{700}$ obiger Größe verursacht worden sein, nämlich 0.0003, ein völlig zu vernachlässigender Betrag. Offenbar ist daher die Entfernung des Wassers eines der wichtigsten experimentellen Probleme für den exakten Analytiker.

Diese Schwierigkeit ist an der Harvard-Universität überwunden worden, indem man nach und nach zu einem sehr einfachen und zufriedenstellenden Apparat gelangte, welcher wohl in jedem quantitativen Laboratorium Anwendung finden könnte[1]).

Er besteht aus einem Hartglasrohr, das an der einen Seite in ein Rohr aus weichem Glase paßt, welches seinerseits eine seitlich hervorspringende, sackartige Stelle besitzt. Ein Wägeröhrchen wird am Ende dieses letzteren Rohres und der Stopfen des Wägeröhrchens in die Erweiterung placiert. Das Schiffchen samt der zu trocknenden Substanz kann in diesem Apparat in jeder gewünschten Gasatmosphäre erhitzt werden. Dieses Gas wird nach teilweisem Abkühlen durch reine, trockne Luft ersetzt, das Schiffchen darauf in das Röhrchen gestoßen und demgemäß in einer vollkommen trocknen Atmosphäre verschlossen. Das Wägeröhrchen kann man jetzt herausnehmen und in einem hohen Exsiccator aufheben. Man kann wohl kaum die Nützlichkeit dieses Apparates ableugnen.

Um ein kurzes Summarium in wenigen Worten zu geben, kann man wohl sagen, daß das Geheimnis des Erfolges bei genauen chemischen Messungen in der Wahl der besonderen Substanzen und Prozesse liegt, so daß alle die obigen chemischen und physikalischen Fehler so erfolgreich wie möglich vermieden werden, eine Wahl, welche viel Studium und nüchternen Verstand erheischt. Weit mehr hängt in der Regel hiervon ab, als von der mechanischen Ausführung der Operationen, wenn auch diese gleichfalls von großer Bedeutung ist.

Wir haben heute keine Zeit, die neueren Atomgewichtsbestimmungen im einzelnen durchzugehen und sie kritisch abzuwägen. Sie alle wissen, daß die interessanten und wichtigen physikalischen Arbeiten von Leduc, Daniel Berthelot, Lord Rayleigh, Guye und Gray Zweifel an der von Stas auf chemischem Wege erhaltenen Zahl für Stickstoff erregt haben. Sie kennen auch die schönen Arbeiten von Morley, Brauner, Baxter, Ladenburg, Smith, Morse, Dixon, Scott, Parsons, J. Meyer, Hinrichsen, Köthner, Stähler und anderen über eine große Zahl verschiedener Atom-

[1]) Richards, Ztschr. für anorgan. Chem. 8, 267 [1895]; Richards und Parker, ibid. 13, 86 [1897].

gewichte[1]). Die gründliche klare Arbeit von Brauner in Abeggs schönem Handbuch und die jährlichen Zusammenstellungen von Clarke, sowie der Internationalen Kommission machen in der Tat ein Referat meinerseits unnötig. Auch beabsichtige ich nicht, eine neue Atomgewichtstabelle vorzulegen. Diese Tabelle kann besser dann aufgezeichnet werden, wenn die Untersuchungen, die jetzt am hiesigen I. Chemischen Universitätslaboratorium über Ammoniumsalze und Kaliumchlorat im Gange sind, etwas näher die Beziehung von Sauerstoff zu Silber und zu Stickstoff entschieden haben — die wichtigsten Fragen, die augenblicklich schweben. Jedoch wird eine kurze Geschichte eines Spezialfalles Sie vielleicht interessieren.

Die Synthese des Silbernitrats, eine der neuesten exakten Arbeiten über Atomgewichte, soll als Beispiel dienen. Die Untersuchung wurde mit der Unterstützung der Carnegie-Institution of Washington ausgeführt. Sie ist ausführlich in Publikation 69 der Carnegie-Institution of Washington veröffentlicht und wird bald in der Zeitschrift für anorganische Chemie erscheinen.

Sie ist außerordentlich interessant wegen der Kompliziertheit, die in diesem verhältnismäßig einfachen Prozeß steckt. Die Synthese wurde unternommen, weil sie ein wichtiges Glied in der Kette der Daten betreffs der Beziehungen des Silbers und Stickstoffs zum Sauerstoff bot. Ich hatte das Glück, die Hilfe von Hrn. G. S. Forbes für diese Reihe von Experimenten zu besitzen. Wir versuchten, an Genauigkeit alle früheren quantitativen Arbeiten zu übertreffen. Die Methode bestand zunächst darin, reines Silber zu wägen, es auf dem üblichen Wege in das Nitrat überzuführen und die Lösung zur Trockne zu verdampfen. Wesentlich für einen Erfolg war zunächst die Darstellung reinen Silbers, zweitens dessen vollständige Überführung in das Nitrat ohne irgend welchen Verlust und drittens der Beweis, daß das erhaltene Nitrat vollständig rein war. Von diesen drei Problemen ist das erste, nämlich die Darstellung reinen Silbers, so oft beschrieben worden, daß weitere Worte darüber überflüssig sind. Es genügt, darauf hinzuweisen, daß jede moderne Vorsichtsmaßregel zum Ausschluß jeder Art Verunreinigung ergriffen wurde, so daß kein Zweifel an dem Erfolg unserer Bemühungen in dieser Hinsicht besteht. Das zweite Problem ist ebenfalls nicht besonders neu. Es ist verhältnismäßig leicht, Verluste an Silber während der Auflösung und Ver-

[1]) Die reichhaltige Literatur über diese Gegenstände kann sehr bequem in den jährlichen »Reports« von F. W. Clarke (im Februar oder März eines jeden Jahres erscheinend) gefunden werden. Journ. Amer. Chem. Soc. **20**, 163 [1898]; **21**, 200 [1899]; **22**, 70 [1900]; **23**, 90 [1901]; **24**, 201 [1902]; **25**, 223 [1903]; **26**, 235 [1904] **27**, 177 [1905]; **28**, 293 [1906]; **29**, 249 [1907].

dampfung, die in reinen Quarzkölbchen durch Einblasen von heißer Luft ausgeführt wurde, zu verhindern. Eine wirkliche Schwierigkeit trat erst bei dem letzten Problem auf, als die quantitative Arbeit schon beendet war. War das trockne geschmolzene Salz, das man auf diesem Wege erhalten hatte, nun auch tatsächlich reines Nitrat? Was immer es war, es bestand kein Zweifel, daß es zunächst zu vollständiger Konstanz gelangt war; denn die sechs Ergebnisse legten eine völlig zufriedenstellende Übereinstimmung dar.

100.000 Teile Silber ergaben nämlich bei sechs Versuchen

157.481	Teile	Silbernitrat
157.480	»	»
157.480	»	»
157.480	»	»
157.481	»	»
157.480	»	»
157.4803	Teile	Silbernitrat.

Um die Frage betreffs der Reinheit des Produktes zu erledigen, haben wir es mit der größten Sorgfalt auf gelöste Gase, auf salpetrige Säure und Salpetersäure, auf Ammoniak und schließlich auf Wasser geprüft. Nicht nur wurden diese Prüfungen mit der größten Sorgfalt ausgeführt, sondern auch winzige Spuren dieser Substanzen auf dieselbe Weise geprüft, damit man ganz sicher sein konnte, daß die Prüfungen zuverlässig waren. Weitaus die größte Schwierigkeit ergab sich bei dem Versuch, Wasser im Salz zu entdecken. Dies wurde ausgeführt, indem man die Substanz völlig zersetzte und darauf den gesamten Sauerstoff unter den entwickelten Gasen mit Hilfe von Kupfer, das mit Kohlenoxyd reduziert war, absorbierte und dann das Wasser mit Phosphorpentoxyd auffing. Auf diesem Wege wurde durch lange hingezogene Experimente, die weit schwieriger waren als die ursprüngliche Synthese, bewiesen, daß weder gelöste Gase, noch salpetrige Säure, noch Salpetersäure anwesend waren, daß der Betrag an Ammoniak viel weniger als ein tausendstel Prozent und der Betrag an Wasser nicht mehr als ein tausendstel Prozent betrug. Wir korrigierten daher den beobachteten Wert zu 157.479 im Vertrauen, daß er nun wahrscheinlich nicht mehr als eine Einheit in der letzten Stelle fehlerhaft sein konnte.

Das Resultat ist von großem Interesse, denn es beweist, über jedem Zweifel erhaben, daß, wenn Stickstoff wirklich das niedrige Atomgewicht von 14.01 haben sollte, Silber ein Atomgewicht von 107.88 an Stelle von 107.93, wie Stas annahm, haben müsse. Diese Differenz erscheint zwar klein, und doch muß man daran denken,

daß sie 0.5 mg in 1 g entspricht, einer Menge, die der Anfänger auf jedem gewöhnlichen analytischen Wege feststellen kann.

Nur durch solche mühsame Arbeit allein kann die neue Atomgewichtstabelle aufgebaut werden. »Ist sie aber auch aller dieser Mühe wert?« möchte mancher von Ihnen vielleicht fragen. Denen gebe ich zur Antwort, daß diese Tabelle von achtzig Zahlen mehr als jede andere Sammlung von Naturkonstanten benutzt wird. Denken Sie nur, wieviel quantitative Analysen jeden Tag mit ihrer Hilfe berechnet werden! Ist es da nicht der Mühe wert, diese zahllosen Arbeiter mit Ziffern auszurüsten, die einigermaßen der Wahrheit entsprechen? Noch mehr, der Fortschritt der Arbeit bringt zweifellos neues Licht über die chemischen Eigenschaften der in Betracht kommenden Substanzen und gesellt sich so zu der experimentellen Kenntnis der physikalischen Chemie als wesentlicher Faktor hinzu.

Diese Vorteile sind einzig und allein Sache der praktischen Tat, unabhängig von jeglicher Theorie.

Noch ein anderer hinreichender Grund, auf diese fundamentalen Zahlen noch mehr Zeit zu verwenden, schlummert, wie ich vorhin schon sagte, in den Winkeln des Geistes, nämlich die unbezwingbare Neugier, was sie wohl bedeuten könnten. Wenn jemand in der Naturwissenschaft nach der Bedeutung irgend einer Tatsache fahndet, dann versucht er zuerst so genau wie möglich festzustellen, was diese Tatsache eigentlich sei. Dieses ist zwar nicht immer die Methode der Philosophie gewesen, der Chemiker wird jedoch keine andere anerkennen. Die größte Genauigkeit bei dieser Arbeit ist daher der erste Schritt zum Verständnis der letzten Natur der Materie, mit welcher die Atomgewichte so eng verknüpft sind.

Heute sind wir zum großen Teil von dem Bewußtsein erfüllt, daß jedes sogenannte Atom sich aus Tausenden von Elektronen oder Korpuskeln zusammensetzt. Aber, wenn dies der Fall ist, warum gibt es dann nur ungefähr achtzig Elemente? Keine der bisher auf diese Frage gegebenen Antworten scheint mir zufriedenstellend. Ein Punkt ist ziemlich klar, nämlich, daß dieser unbekannte und unbegreifliche Prozeß der Bildung der Elemente ruck- und sprungweise vor sich gegangen sein muß, da wir sonst Elemente von jedem möglichen Atomgewicht haben müßten.

Jedoch müssen wir erst genaue Kenntnis über die tatsächlichen Eigenschaften der Materie haben, ehe wir wirklichen Einblick in die Bedeutung der chemischen Konstanten erhalten. Vorläufig sind wir noch nicht weit genug über den Standpunkt von Du Bois-Reymond vor Jahren hinausgekommen. Mit ihm können wir immer noch sagen: »Ignoramus«; indes bin ich nicht geneigt, alle Hoffnung auf mehr Licht

aufzugeben und etwa ebenso zu sagen: »Ignorabimus«. Das Licht wird uns, wenn überhaupt, nicht durch Umhertasten im Dunkeln werden, sondern von dem vertrauensvollen Streben, die Tatsachen zu entdecken, und von logischen Schlüssen, die man auf ihrer Grundlage aufbaut.

---

374. C. A. Bischoff und E. Fröhlich: Versuche zur Darstellung ringförmiger Ester und Äther des Brenzcatechins.

[Mitteilung aus dem Synthetischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 27. Mai 1907.)

Über Verkettungen des Brenzcatechins, Resorcins und Hydrochinons hat der eine von uns schon früher berichtet. Während von allen drei Dioxybenzolen die entsprechenden Oxalsäureester[1]) (I) erhalten werden konnten, hatten sich Lactone[2]) (II) nur beim Brenzcatechin isolieren lassen; auch der Typus der Anhydride (III) ist vorläufig nur in der Orthoreihe vertreten:

I. $C_6H_4<^{O-CO}_{O-CO}$ II. $C_6H_4<^{O-C(a, b)}_{O-CO}$ III. $C_6H_4<^{O-C(a,b)-CO}_{O-C(a,b)-CO}>O.$

In letzteren liegt ein neungliedriger Ring vor. Wir suchten nun den Einfluß der Ortho-, Meta- und Parastellung der Hydroxyle einerseits und den der Reste a und b (H, CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7) andererseits auf die Bildung der Lactone (II) und der *Bis*-Ester (III) aufzuklären. Letztere konnten entweder aus den Säurechloriden (A) oder aus den Halogenfettsäureestern der Dioxybenzole (B) erhalten werden:

A. $C_6H_4<^{O-C(a,b)-CO-Cl}_{O-C(a,b)-CO-Cl} + {}^{Na-O}_{Na-O}>C_6H_4$

$= 2\,NaCl + C_6H_4<^{O-C(a,b)-CO-O}_{O-C(a,b)-CO-O}>C_6H_4.$

B. $C_6H_4<^{O-CO-C(a,b)-Br}_{O-CO-C(a,b)-Br} + {}^{Na-O}_{Na-O}>C_6H_4$

$= 2\,NaBr + C_6H_4<^{O-CO-C(a,b)-O}_{O-CO-C(a,b)-O}>C_6H_4.$

---

[1]) C. A. Bischoff u. A. v. Hedenström, diese Berichte **35**, 3452 [1902].
[2]) C. A. Bischoff, ibid. **33**, 1668 ff. [1900].

Ferner war für die Bildung der Lactone (II), die seither als Nebenprodukte erhalten worden waren, noch der folgende Weg vorgezeichnet:

$$\text{C. } C_6H_4<\begin{matrix} O-Na \\ O-Na \end{matrix} + \begin{matrix} Br-CO \\ Br-C(a,b) \end{matrix} = 2\,NaBr + C_6H_4<\begin{matrix} O-CO \\ O-C(a,b) \end{matrix}.$$

Für diese drei Schemata erbringt diese sowie die folgende Abhandlung neues Material, das wir am Schluß besprechen wollen.

Zur Ausführung der Reaktionen des Schemas A stellte Hr. Differt die drei *Bis*-Oxyessigsäurederivate dar. Für die Brenzcatechin-*bis*-oxyessigsäure (Brenzcatechindiacetsäure) erwies sich das folgende Verfahren als das beste, obwohl auch bei ihm die Bildung der Monosäure nicht vermieden wird.

27.5 g Brenzcatechin (1 Mol.), 47.4 g Chloressigsäure (2 Mol.) wurden in wäßriger Lösung partienweise mit im ganzen 40 g Ätznatron (5 Mol.) in 80 g Wasser versetzt. Beim Eindampfen vermehrt sich der hellgraue Niederschlag des Natriumsalzes. Nach vollendeter Reaktion wurde die wäßrige Lösung des Salzes durch Salzsäure gefällt, wobei vorübergehend das saure Natriumsalz auftrat. Hierin unterscheidet sich das Brenzcatechinderivat von den Abkömmlingen des Resorcins und Hydrochinons. W. Carter und W. T. Lawrence[1]) beobachteten das saure Kaliumsalz beim Aufarbeiten der Verseifungsprodukte des Diäthylesters. Die Brenzcatechindiacetsäure, die schon Ch. Moureu[2]) als Nebenprodukt bei der Darstellung der Brenzcatechinglykolsäure, Carter und Lawrence wie erwähnt erhalten hatten, schmilzt, aus Wasser umkrystallisiert, bei 177—178°. Die Ausbeute betrug bis 50 % der berechneten Menge. Die Säure ist schwer löslich in Aceton, Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Ligroin. Als Nebenprodukt tritt hier die genannte Brenzcatechinglykolsäure (Brenzcatechin-*mono*-oxyessigsäure) Brenzcatechin-*mono*-acetsäure, *o*-Oxyphenoxyessigsäure, auf, deren Natriumsalz bekanntlich das Guajacetin des Handels ist. Zu ihrer Darstellung stehen (vergl. Beilsteins Handbuch II, Spl. 551) sieben Methoden zur Verfügung. Wir fanden den Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle bei 133°, während in der Literatur 152° und 131° angegeben sind. Die Analyse bestätigte die Reinheit unserer Säure.

0.1528 g Sbst.: 0.3194 g CO_2, 0.0614 g H_2O. — 0.2002 g Sbst.: 0.4186 g CO_2, 0.0813 g H_2O.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 77, 1223 [1900].

[2]) Bull. Soc. Chim. 21, 102 [1899].

$C_8H_8O_4$. Ber. C 57.15, H 4.76.
Gef. » 57.03, 57.05, » 4.39, 4.54.

Eine Verbindung $C_8H_8O_4$ ist ferner im Beilsteinschen Handbuch (II. Spl. 555) als »*o*-Oxyphenoxy-essigsäure« mit »?« angeführt. Sie entsteht aus Glyoxal-*o*-phenylendiäthylacetat beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Da ein aus ihr erhältliches wasserärmeres Derivat $C_8H_6O_3$ (Schmp. 189°) nicht identisch ist mit dem Lacton $C_8H_6O_3$ der Brenzcatechin-*mono*-acetsäure (Schmp. 57°), ist das Spaltungsprodukt des Glyoxalkörpers offenbar nur isomer mit der Brenzcatechin-*mono*-oxyessigsäure.

Der Diäthylester der Brenzcatechin-diacetsäure, den Carter und Lawrence aus Bromessigsäureäthylester darstellten, kann auch aus Chloressigester erhalten werden.

85 g desselben gaben mit 40 g Dinatriumbrenzcatechinat in sehr heftiger Reaktion sofortige Umsetzung. Der Bodenkörper reagierte nach zweistündigem Erwärmen im Wasserbad auf Phenolphthalein neutral. Nach der üblichen Isolierung mittels Wasser und Äther ging unter 20 mm Druck bei 68—70° unveränderter Chloressigester über, dann stieg die Temperatur rasch auf 212°. Sdp. 221—224° bei 20 mm (Carter und Lawrence: 230—232° bei 32 mm). Die Verseifung lieferte die oben beschriebene Säure, Schmp. 177—178°.

0.2214 g Sbst.: 0.4100 g CO_2, 0.0856 g H_2O.

$C_{10}H_{10}O_6$. Ber. C 53.08, H 4.46.
Gef. » 52.90, » 4.53.

Zur eventuellen Identifizierung der Säure eignet sich das Dianilid, das bei 165° sich bildet. Schmp. 197° (Carter und Lawrence: 196°).

0.1519 g Sbst.: 10.4 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{22}H_{20}O_4N_2$. Ber. N 7.46. Gef. N 7.77.

Brenzcatechin-diacetsäurechlorid, $C_6H_4(O.CH_2.CO.Cl)_2$.

Zur Darstellung aus der Säure muß man Phosphorpentachlorid vermeiden, da das entstehende Phosphoroxychlorid das Brenzcatechinderivat (auch das Resorcin und Hydrochinonderivat verhalten sich analog) verharzt. Dagegen lassen sich die Chloride nach der Methode von Hans Meyer[1]) mittels Thionylchlorid erhalten. Letzteres löst, in der 3—5-fachen Menge mit 2 g Säure umgesetzt, wenn schließlich die Temperatur bis zum Sieden des Thionylchlorids gesteigert wird, die obige Diacetsäure nach etwa 5 Stunden auf, während bei dem Resorcinderivat 15 und beim Hydrochinonkörper sogar bis zu 25 Stunden erforderlich waren — trotz schärfster

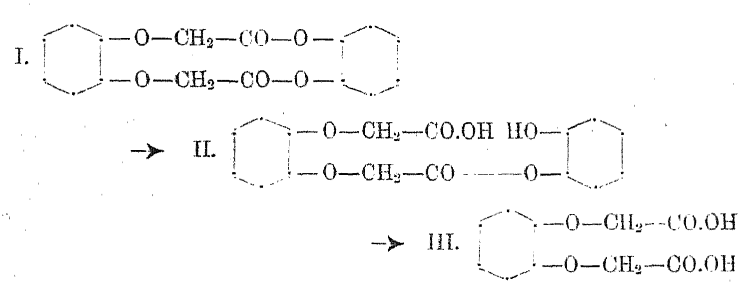
[1]) Analyse organ. Verbindungen, S. 349.

Trocknung und feinster Zerreibung der Säuren. Nach Beendigung der Reaktion wurde das überschüssige Chlorid im Vakuum ausgetrieben, was bei 80° und 12—15 mm nach 4—5 Stunden vollendet war. Das Brenzcatechinderivat war anfangs ein braunes Öl, das zu stengeligen, eisblumenähnlichen Krystallen erstarrte. Es wurde krystallisiert aus Benzol durch Zufügen von niedrig siedendem Ligroin. Schmp. 49—50°; Sdp. 213° bei 41 mm. Löslich in Benzol, Xylol, Chloroform. Im Vakuum kann nur die reine Verbindung destilliert werden. Ausbeute quantitativ.

1.0632 g Sbst.: $^{10}/_{100}$ ccm, 8.2 ccm $^{n}/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{10}H_8O_6Cl_2$. Ber. Cl 26.96. Gef. Cl 27.30.

Aus 5.36 g Natriumstaub (Brühl) und 12.82 g Brenzcatechin wurde in Xylol Dinatriumbrenzcatechinat hergestellt, sodann 31 g Säurechlorid zugefügt. Es trat sofortige Reaktion ein ohne bedeutendere Wärmeentwicklung. Der Bodenkörper reagierte nach 2—3-stündigem Kochen neutral. Er hatte eine harzige Beschaffenheit angenommen. Während sonst bei ähnlichen Verkettungen die Trennung vom Chlor- bezw. Bromnatrium durch einfaches Filtrieren der Xylollösung erzielt wird, ergab hier das Xylolfiltrat nach dem Abdestillieren im Vakuum nur 3 g eines gelben Öls. Aus ihm gelang es durch Behandlung mit Alkohol und Äther sehr geringe Mengen eines krystallinischen Körpers vom Schmelzintervall 140—145° zu isolieren, der aber zu weiterer Untersuchung nicht ausreichte. Der Filterrückstand hinterließ nach dem Auskochen mit Aceton 13.7 g (ber. 13.6 g) Chlornatrium. Die Umsetzung war also vollständig eingetreten. Der erwartete Ringkörper (I) hinterblieb nach dem Verdampfen des Acetons als Harz, das erst nach



monatelangem Stehen farblose Prismen zeigte. Beim Behandeln mit den verschiedensten Lösungsmitteln verharzten sie stets wieder. Es mußte daher von einer Analyse abgesehen werden. Daß der Ester entstanden war, geht daraus hervor, daß das Harz nach dem Lösen in verdünnter Natronlauge beim Ansäuern neben einer geringen Menge harziger Säure (II?) wieder die Brenzcatechin-diacetsäure (III) ergab, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 177—178° schmolz.

Die folgenden Körper hat Hr. H. Hoffmann dargestellt.

30 g Dinatriumbrenzcatechinat (aus Natriumäthylat) und 50 g Benzol allmählich mit 84 g (2 Mol.) α-Brompropionylbromid, das mit Benzol verdünnt war, versetzt, ergaben nach wenigen Minuten vollständige Umsetzung. Das Bromnatrium wurde abfiltriert, mit heißem Benzol und Aceton gewaschen. Erhalten 39.7 g (ber. 40.5 g). Das Benzolfiltrat hinterließ 50 g rötlich-gelben Öls. Die Rektifikation bei 15 mm lieferte als Hauptfraktion 21.2 g (220—230°), Sdp. 227°, die in der Kälte fest wurden. Aus Alkohol krystallisierten farblose Blättchen, Schmp. 62°. Löslich in kaltem Aceton, Äther, Chloroform, Benzol, heißem Alkohol. Zur Analyse bei 40° getrocknet.

0.4471 g Sbst.: 23.5 ccm $n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{12}H_{12}O_4Br$. Ber. Br 42.10. Gef. Br 42.07.

Hiernach liegt das *Bis*-α-brompropionylbrenzcatechin, $C_6H_4(O.CO.CHBr.CH_3)_2$, vor. Daneben waren 5 g (140—150°) und 2.4 g (150—160°) erhalten worden (s. u.).

20 g Dinatriumbrenzcatechinat, wie oben mit 28 g (1 Mol.) α-Brompropionylbromid umgesetzt, brauchten 3 Stunden Kochens bis zur neutralen Reaktion. Erhalten 27.6 g Bromnatrium (ber. für 2 Mol. 26.9 g). Das Benzol hinterließ 21 g gelbrotes Öl. Bei der Rektifikation (b = 20 mm) trat Zersplitterung ein: 1.6 g (—145°); 1.9 g (145—150°); 2.8 g (150—160°); 0.7 g (160—170°); 0.3 g (170—180°); 0.2 g (180—190°); 0.3 g (190—200°); 1.9 g (über 200°); 7.9 g Rückstand. Verlust mithin 3.4 g.

Das Siedepunktintervall der hier und zuvor erhaltenen Fraktionen 140—160° deuten darauf hin, daß hier der Brompropionylrest nur einmal eingetreten ist unter gleichzeitiger Abspaltung von Bromnatrium:

$$C_6H_4{<}^{O-CO-CBrH.CH_3}_{O-Na} = NaBr + C_6H_4{<}^{O-CO}_{O-CH-CH_3} .$$

Das formulierte Brenzcatechin-α-oxypropionsäure-lacton ist früher[1]) als Nebenprodukt bei der Umsetzung von Dinatriumbrenzcatechinat mit α-Brompropionsäureäthylester (2 Mol.) erhalten worden. Sdp. 130—140° bei 5 mm. Schmp. 51—51.5°. Die oben erwähnten Fraktionen 145—160° erstarrten. Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Petroläther lieferte farblose Nadeln, Schmp. 51°, leicht löslich in kaltem Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig.

0.1166 g Sbst.: 0.2810 g CO_2, 0.0529 g H_2O.

$C_9H_8O_3$. Ber. C 65.85, H 4.88.
Gef. » 65.71, » 5.01.

Bis-α-monobrompropionylbrenzcatechin (20 g) und Dinatriumbrenzcatechinat (8.1 g) wurden in 40 g Benzol bis zu neutraler Reaktion 2 Stunden gekocht. Erhalten 10 g Natriumbromid (ber. 10.8 g). Das Benzolfiltrat wurde mit 100 ccm 2-prozentiger Natriumhydratlösung geschüttelt, ge-

---

[1]) C. A. Bischoff, diese Berichte **33**, 1671 [1900].

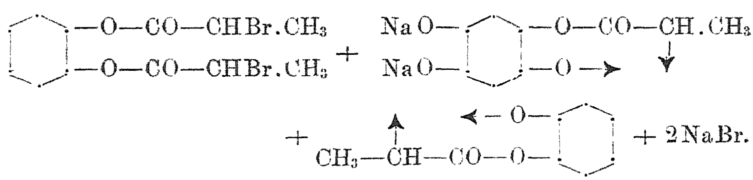
schieden und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols aus dem Wasserbad hinterblieben 8 g hellgelbes Öl, das zu farblosen Tafeln des obigen Lactons vom Schmp. 51° erstarrte.

0.1188 g Sbst.: 0.2873 g CO_2, 0.0510 g H_2O.

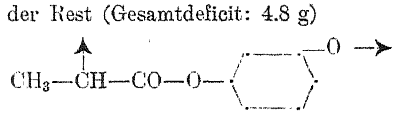
$C_9H_8O_3$. Ber. C 65.85, H 4.88.
Gef. » 65.94, » 4.80.

Die Natronlauge gab nach dem Ansäuern mit Äther 3.5 g gelben Öls ab, die bei der Destillation (b = 20 mm) hauptsächlich bei 160° übergingen und sich gleichfalls als das Lacton erwiesen. Schmp. 51°. Das Lacton[1]) ist in Kali löslich, und Salzsäure fällt aus der Lösung nicht die Säure, sondern das Lacton.

Der Reaktionsmechanismus läßt sich folgendermaßen veranschaulichen:



Bis-α-monobrompropionylbrenzcatechin (15.2 g), Dinatriumresorcinat (6.1 g) und 40 g Benzol ergaben wie zuvor 8.1 g Bodenkörper, in dem 6 g Bromnatrium nach der Titration vorhanden waren. Die Ausschüttelung der Benzollösung mit Natronlauge lieferte nach dem Ansäuern und Ausäthern 3.4 g, die aber bei dem Versuch, sie im Vakuum zu destillieren, unter Entwicklung von dicken Dämpfen sich zersetzten. Die Benzollösung hinterließ 5 g; bei 10 mm destillierten 0 8 g (—150°); 2.0 g (150—180°). Rückstand: 0.9 g; Verlust 1.3 g. Die Hauptfraktion erstarrte, Schmp. 51° und erwies sich wiederum als das obige Lacton. Resorcin wurde nicht aufgefunden. Es muß sich daher der Rest (Gesamtdeficit: 4.8 g)



anderweitig zersetzt haben (vergl. die folgende Abhandlung), da aus der Natronlösung durch Salzsäure und Äther nichts zu isolieren war.

Bis-α-monobrompropionylbrenzcatechin 20 g, Dinatriumhydrochinonat (8.1 g) und 40 g Benzol ergaben nach 3½-stündigem Kochen neutrale Reaktion. Bodenkörper 10.5 g, darin 8 g Bromnatrium. Aus der Benzollösung durch Natronlösung wie oben isoliert 7.4 g: Bei 20 mm: 1.6 g (—150°); 4.5 g (150—160°); Rückstand 0.8 g; Verlust 0.5 g. Die Hauptfraktion war das mehrfach erwähnte Lacton, Schmp. 51°.

[1]) l. c. 1675.

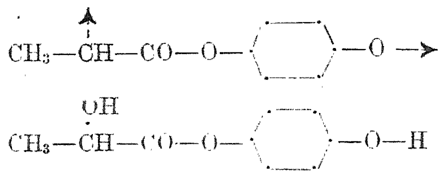
0.1059 g Sbst.: 0.2539 g CO_2, 0.0459 g H_2O.

$C_9H_8O_3$. Ber. C 65.85, H 4.88.

Gef. » 65.82, » 4.88.

Aus der Benzollösung hinterblieben sodann noch 4 g gelbes Öl, die bei dem Versuch, sie im Vakuum zu destillieren, sich zersetzten. Auch hier ist das Schicksal des Hydrochinonrestes (I) (Gesamtdefizit 6.1 g)

I., II.



nicht aufzuklären gewesen. Hierzu würde in erster Linie das Studium des Milchsäurederivates II erforderlich sein.

Bis-α-monobrombutyrylbrenzcatechin, $C_6H_4(O.CO.CHBr.C_2H_5)_2$.

20 g Dinatriumbrenzcatechinat (1 Mol.), 60 g Brombutyrylbromid (2 Mol.), und 50 g Benzol gaben wie oben 27.5 g Natriumbromid (ber. 26.9 g) und 34 g rötliches Öl, das nach 24-stündigem Stehen zu krystallisieren begann. Reinigung mittels Alkohol. Farblose Blättchen, leicht löslich in kaltem Aceton, Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol und in heißem Alkohol. Schmp. 75—76°.

0.4760 g Sbst.: 23.9 ccm $n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{14}H_{16}Br_2O_4$. Ber. Br 39.21. Gef. Br 39.00.

30 g Dinatriumsalz (1 Mol.), 45 g Brombutyrylbromid (1 Mol.), 30 g Benzol ergaben, nachdem durch Kochen neutrale Reaktion erreicht war, 41 g Bromnatrium (ber. 40.5 g) und 40 g rötlichgelben Öls, das bei 22 mm folgende Fraktionen lieferte:

0.3 g (—150°); 8.2 g (150—160°); 1.7 g (160—170°); 1.6 g (170—180°). Alle folgenden waren gering. Die Hauptfraktion wurde rektifiziert. Sdp. 131° bei 25 mm.

Der Analyse zufolge liegt Brenzcatechinomono-α-oxybutyrolacton vor:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup O-CH-C_2H_5 \\ \diagdown O-CO\end{matrix}$$

0.2930 g Sbst.: 0.7230 g CO_2, 0.1458 g H_2O. — 0.1443 g Sbst.: 0.3557 g CO_2, 0.70 g H_2O.

$C_{10}H_{10}O_3$. Ber. C 67.41, H 5.62.

Gef. » 67.28, 67.22, » 5.57, 5.43.

Der Körper war früher[1]) in den Vorläufen aufgefunden worden, die sich bei der Rektifikation der aus Dinatriumbrenzcatechinat

[1]) C. A. Bischoff, iese Berichte **33**, 1675 [1900].

und α-Brombuttersäureäthylester (2 Mol.) erhaltenen Produktes ergeben hatten.

Bis-α-monobromisobutyrylbrenzcatechin, $C_6H_4[O.CO.CBr(CH_3)_2]_2$.

Aus 20 g Dinatriumsalz (1 Mol.) und 60 g Bromisobutyrylbromid (2 Mol.) in 50 g Benzol entstanden 27 g Bromnatrium (ber. 26.9 g) und 33 g eines noch Benzol enthaltenden rötlichgelben Öls, das nicht erstarrte. Nach der Destillation bei 19 mm wurden die Hauptfraktionen (200—210°: 6.9 g und 210—220°: 6.2 g) nicht fest. Erstere ergab bei der Analyse 35.5 % Brom statt 39.2 %. Die Rektifikation lieferte dann (b = 20 mm) 0.4 g (—190°); 1.3 g (190—195°); 5.8 g (195—200°); 3.7 g (200—205°); 1.1 g (205—210°). Als analysenrein erwies sich die ölig bleibende Fraktion 195—200° bei 20 mm.

0.3843 g Sbst.: 19.0 ccm $n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{14}H_{16}Br_2O_4$. Ber. Br 39.21. Gef. Br 39.48.

Bei einer Wiederholung des Versuchs wurde speziell im Vorlauf auf das Lacton gefahndet. Die einzelnen Fraktionen betrugen aber alle nur zwischen 1.0 und 1.5 g. Danach ist der Verkettungsprozeß nicht beim Monokörper stehen geblieben.

Das Brenzcatechino-α-oxyisobutyrolacton[1]), das früher als Nebenprodukt bei der Umsetzung von Dinatriumbrenzcatechinat mit 2 Mol. α-Bromisobuttersäureäthylester erhalten worden war, entstand als Hauptprodukt, als 30 g Dinatriumsalz (1 Mol.) mit 45 g Bromisobutyrylbromid (1 Mol.) vier Stunden mit 30 g Benzol gekocht wurden. Erhalten wurden neben der theoretischen Menge Bromnatrium 40 g Rohöl. Diese gaben bei 18 mm: 0.6 g (—140°); 0.9 g (140—150); **20.0** g (150—160°); 0.7 g (160—170°); 0.6 g (170—180°); 1.3 g (180—190°); 1.5 g (190—200°); 5.6 g (über 200°); 8.7 g Rückstand. Die Hauptfraktion ging bei der Rektifikation (b = 20 mm) bei 123° über und erstarrte nach längerem Stehen zu farblosen Blättchen vom Schmp. 50°, die leicht in Benzol, Alkohol, Äther, schwerer in Ligroin löslich waren.

0.2895 g Sbst.: 0.7176 g CO_2, 0.1480 g H_2O.

$C_{10}H_{10}O_3$. Ber. C 67.41, H 5.62.
Gef. » 67.60, » 5.72.

Bis-α-monobromisovalerylbrenzcatechin.

Die Darstellung erfolgte wie zuvor beim Isobutyrylkörper. Fraktionsausbeuten waren analoge. Der Bromgehalt der Hauptfraktion (b = 20 mm) 9.8 g (230—240°) war 35.9 statt 36.7 %.

---

[1]) l. c.

Bei der Rektifikation aller von 220—250° aufgefangenen Anteile (24 g) wurde (b = 20 mm) folgendes Fraktionsbild erhalten: 1.5 g (—210°); 2.4 g (210—215°); 4.3 g (215—220°); 7.2 g (220—225°); 4.2 g (225—230°); 2.0 g (230—235°); 1.2 g (235—240°); 0.2 g (über 240°); 0.7 g Rückstand.

Die vierte Fraktion, ein farbloses Öl, blieb auch in der Kälte flüssig. Sie stellt den gesuchten Ester, Sdp. 220—225° bei 20 mm, dar.

0.8510 g Sbst.: 39.0 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$.

$C_{16}H_{20}Br_2O_4$. Ber. Br 36.69. Gef. Br. 36.67.

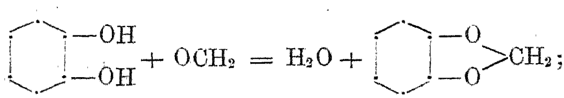
Das Brenzcatechin-oxyisovalerolacton[1]) wurde erhalten aus 20 g Dinatriumsalz (1 Mol), 31.7 g Bromisovalerylbromid (1 Mol), die mit 30 g Benzol 4 Stunden lang gekocht wurden. Bromnatrium entstand in berechneter Menge. Das Öl gab bei 20 mm folgende Fraktionen: 0.7 g (—130°): 0.1 g (130—145°): 4.0 g (145—150°); 2.0 g (150—160°): 1.3 g (160—170°): 0.7 g (170—180°); 0.5 g (180—190°); 0.5 g (190—200°): 0.4 g (oberhalb 200°): 3.5 g Rückstand. Aus der dritten Fraktion ließ sich durch Rektifikation das analysenreine Präparat, Sdp. 128° bei 20 mm, als farbloses Öl gewinnen.

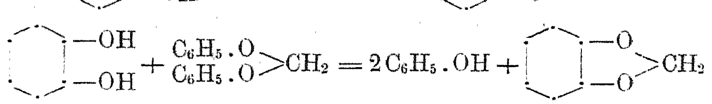
0.1609 g Sbst.: 0.4062 g SO_2, 0.0913 g H_2O.

$C_{11}H_{12}O_3$. Ber. C 68.75, H 6.25.
Gef. » 68.85, » 6.35.

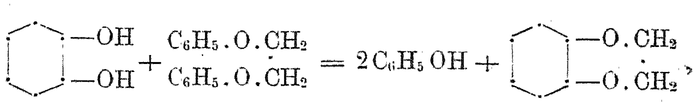
Im Hinblick auf die Resultate der Kombination des *Bis*-Dimonobrompropionylbrenzcatechins mit den Dinatriumsalzen der drei Dioxybenzole wurde von der analogen Verwendung der Butter-, Isobutter- und Isovaleriansäurederivate abgesehen.

Zur weiteren Charakteristik des Brenzcatechins in bezug auf die Ringschließung seien noch einige Versuche erwähnt, die Hr. Goldblatt anstellte, um zu den Gebilden I und II, dem Methylen- und Äthylenbrenzcatechin, die beide schon bekannt sind, auf neuen Wegen zu gelangen. Als Ausgangsmaterial diente für I Formaldehyd bezw. Methylendiphenyläther:

Ia. 

Ib. 

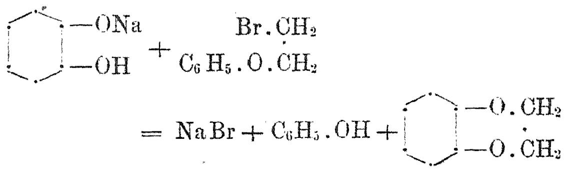
Für die Ringschließung zu II wurde Äthylendiphenyläther verwendet:

IIa. 

[1]) l. c. S. 1676.

sowie das Mononatriumsalz mit Bromäthylendiphenyläther umgesetzt:

IIb.



Keine dieser Kombinationen hatte den gewünschten Erfolg. Einige Beobachtungen sind aber, da sie Vergleichsmaterial bringen, mitteilenswert.

Die Reaktion 1a wurde, da die Komponenten allein bei 40° nicht reagierten, durch Salzsäurezugabe eingeleitet. Unter starker Wärmeentwicklung erstarrte die Masse zu einem braunen, hornartigen Produkt, das sehr fest war, sich in keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel löste und oberhalb 300° schmolz. Aceton und Natronlauge lösten sehr geringe Mengen. Salzsäure fällte aus der alkalischen Lösung nichts. Dasselbe Harz entstand ohne Salzsäure, als Brenzcatechin geschmolzen, heiß mit 34-prozentiger wäßriger Formaldehydlösung versetzt wurde. Nach 15 Min. entwickelte sich — die Ölbadtemperatur war auf 110° gehalten worden — eine sehr heftige Reaktion. Ferner wurde das Harz erhalten beim Einleiten von Formaldehyddämpfen in die siedende Benzollösung des Brenzcatechins, sowie in kalter Chloroformlösung unter gleichzeitigem Einleiten von Chlorwasserstoff. In den letzten beiden Fällen wurde unangegriffenes Brenzcatechin zurückgewonnen. Daß der Chlorwasserstoff nicht nur katalytisch, sondern auch durch Massenwirkung die Reaktion beeinflußt, geht daraus hervor, daß in Lösungen von je 11 g Brenzcatechin und 10 g 34-prozentiger Formaldehydlösung die Temperatursteigerung und der Moment der Harzerstarrung sich als abhängig erweisen von der Menge der zugesetzten Salzsäure, obwohl diese Mengenunterschiede nur gering waren. Der Gehalt der wäßrigen Salzsäure war 10-molar.

Hiervon	0.2 ccm:	Temperatur beim Mischen	22°, nach 1 Std. 35 Min. 23°; fest nach 24 Stdn.
»	0.4 »	» » »	25°, nach 25 Min. 27°, 35 Min. 29°, 55 Min. 33°, 1 St. 30 Min. 51°, 1 Std. 35 Min. üb. 100°; Masse fest.
»	0.6 »	» » »	26°, nach 10 Min. 30°, nach 20 Min. 44°, 25 Min. 105°; fest.
»	0.8 »	» » »	28°, nach 10 Min. 105°; fest.

Analoge Versuche beim Resorcin und Hydrochinon ergaben ähnliche Erscheinungen und Produkte. Harze aus der Formaldehyd-Phenolkombination sind ja schon längst bekannt. A. v. Baeyer [1]) gab dem Gedanken Raum, die Resorcinverbindung sei ähnlich der Holz-

[1]) Diese Berichte 5, 25, 1094 [1872].

substanz zusammengesetzt, da sie beim Erhitzen wie Zunder brennt. Neuerdings hat sich das Phenolharz als Kolophoniumersatz[1]) technisch verwertbar erwiesen. Die Harze aus den Dioxybenzolen unterscheiden sich von dem Phenolharz, das einen penetranten, unangenehmen, durch Riechstoffe verdeckbaren Geruch besitzt, durch ihre Geruchlosigkeit.

Den für die Reaktion Ib nötigen Methylendiphenyläther hat zuerst L. Henry[2]) aus Kaliumphenolat und Methylenbromid in alkoholischer Lösung dargestellt.

20 g Methylenjodid ergaben in 100 ccm Benzol mit 18 g Natriumphenolat 15 Stdn. gekocht nur 2%; in 150 ccm Xylol ergaben 46.4 g Natriumsalz und 54 g Methylenjodid nach 25-stündigem Kochen nur 4%, nach Zusatz einer kleinen Menge Naturkupfer (Ullmannsches Verfahren) aber 100% Umsetzung. Der Methylenäther ging fast glatt von 160—170° (Sdp. 165°) bei 12 mm über. Schmp. 18° [W. H. Bentley, E. Haworth und W. H. Perkin[3]) : 15°].

Der Methylendiphenyläther (20 g) spaltet mit Brenzcatechin (11 g), auf 225—230° (Ölbad) erhitzt, Phenol ab. Der Rückstand war eine schwarze, verharzte Masse (11.3 g). Aus dem Destillat ließen sich durch Alkali 14 g Phenol (Sdp. 180—182°) abtrennen und 1.2 g eines angenehm riechenden, in Alkali unlöslichen Öls (Methylenbrenzcatechin?). Mehrfache Wiederholungen führten stets ohne Verluste an Gasen zu den berechneten Phenolmengen, aber an flüchtigen, neutralen Ölen wurden nur sehr geringe Mengen erhalten Nach dem Sdp. 175°, dem Geruch dürfte in ihnen das erwartete Methylenbrenzcatechin vorliegen, das zwischen 170° und 173° sieden soll[4]).

Der für die Reaktion IIa nötige Äthylendiphenyläther[5]) wurde aus Äthylenbromid und Natriumphenolat in Xylollösung dargestellt. Hier war der Zusatz von Kupfer nicht nötig, da die Umsetzung nach 40-stündigem Kochen 81% betrug. Zu empfehlen ist er trotzdem, da entschieden an Zeit gespart werden kann. Im Gegensatz zu dem schwerer sich bildenden Methylenäther spaltet dieser leichter entstehende Äthylenäther mit Brenzcatechin kein Phenol ab. Nach 5-stündigem Erhitzen auf 210°, dem Siedepunkt des erwarteten Äthylenbrenzcatechins, destillierten die Ingredienzien quantitativ unverändert ab, wurden durch Natronlauge getrennt und durch ihre Schmelzpunkte identifiziert. Zur Ausführung der Reaktion IIb war Bromäthylen-

---

[1]) Seifensiederzeitung, **1906**, 1029.

[2]) Ann. chim. phys. [5] **30**, 269 [1883].

[3]) Journ. Chem. Soc. **69**, 167 [1896].

[4]) Ch. Moureu, Bull. soc. chim. [3] **15**, 654 [1890].

[5]) E. Mameli, Chem.-Ztg. **30**, 780 [1906]; Gazz. chim. Ital. **36**, 376, [1906].

phenyläther[1]) erforderlich. Er wurde nach A. Weddige[2]) dargestellt, jedoch statt im Dampfstrom im Vakuum destilliert. Zuerst erstarrte die unter 35 mm bei 150—160° aufgefangene Fraktion, dann nach Impfen auch die Vorläufe von 120° an. Die Ausbeuten an krystallinischem Produkt (Schmp. 35°) betrug nur 8—9 %. Es wurde daher statt Alkohol Xylol verwendet, wobei die Bildung von Bromnatrium zwar im theoretischen Betrag erfolgte, die Aufarbeitung der Destillate aber nur 12—16 % krystallinischen Ester ergab. Auch in Xylol scheint daher die von W. H. Bentley, E. Haworth und W. H. Perkin[3]) in Alkohol beobachtete Nebenreaktion (Bildung von Vinylbromid) die Verkettung zu beeinträchtigen.

Mononatriumbrenzcatechinat wurde nach R. de Forcrand[4]) dargestellt. Nach 30-stündigem Erhitzen von 6.6 g Salz. 10.1 g Bromäthylenphenyläther in Xylol (25 ccm) war kein Natriumbromid gebildet worden. Der Äther wurde zurückgewonnen. Auch als Naturkupfer zugesetzt war, trat nach 20-stündigem Kochen in Xylol keine Reaktion ein. Dieses Versagen der Verkettung ist um so auffallender, als Äthylenbromid selbst mit Dinatriumbrenzcatechinat (II) 47 % Umsatz ergab, und zwar in siedendem Xylol mit oder ohne Kupferzusatz nach 20 Stunden.

375. C. A. Bischoff und E. Fröhlich: Über halogenierte Fettsäureester des Resorcins und Hydrochinons.

[Mitteilung aus dem Synthetischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]
(Eingegangen am 27. Mai 1907.)

Vom Typus der hier in Betracht kommenden Resorcinderivate:

I. $HO.C_6H_4.O.C(a, b).CO.OH$, II. $C_6H_4[O.C(a, b)CO.OH]_2$,

sind die beiden Essigsäureabkömmlinge schon bekannt. Ferner wurde früher über die höheren Homologen des Typus II berichtet[5]). Wir haben diese Gruppe vervollständigen lassen durch Repräsentanten des Typus III, und mit diesen, sowie dem Chlorid (IV) des Typus II

III. $C_6H_4[O.CO.C(a, b)Br]_2$, IV. $C_6H_4(O.CH_2.CO.Cl)_2$,

verschiedene Umsetzungen ausführen lassen, die wesentliche Unter-

[1]) E. C. Burr, Ztschr. f. Chem. **12**, 165 [1869]. E. Lippmann, Compt. rend. **68**, 1269 [1869].

[2]) Journ. f. prakt. Chem. **24**, 242 [1881].

[3]) Chem. Soc. Journ. **69**, 165 [1896].

[4]) Ann. chim. phys. [6] **30**, 65 [1893].

[5]) C. A. Bischoff, diese Berichte **33**, 1676 [1900].

schiede gegenüber dem Verhalten der entsprechenden Brenzcatechinderivate[1]) ergaben.

Resorcin-monoxyessigsäure (Resorcinmonoacetsäure, Resorcinglykolsäure), $HO.C_6H_4.O.CH_2.COOH$, ist inzwischen von W. C. Carter und W. F. Lawrence[2]) aus dem mittels Chloressigsäureäthylester gewonnenen Ester dargestellt worden. Wir ergänzen, dass nach Versuchen des Hrn. Broyde neben dem Ester der *mono*-Säure stets der der *di*-Säure entsteht, wie von mehrfachen Versuchen namentlich der folgende beweist:

15 g Natrium wurden in Äthylat verwandelt und mit 75 g Resorcin in 150 ccm Alkohol versetzt. Dann wurde in kleineren Portionen Monochloressigsäureäthylester (52 g) zugegeben und so lange gekocht, bis Phenolphthalein nicht mehr gerötet wurde. Das Chlornatrium wurde abfiltriert, der Alkohol im Vakuum wegdestilliert, der Rückstand bei 25 mm fraktioniert. Bei 120° ging hauptsächlich Resorcin über. Das von 120—150° Aufgefangene wurde mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt und das Ungelöste mit Äther aufgenommen. Der Äther hinterließ ein Öl, das bei der Verseifung mit alkoholischem Kali die »Resorcindiacetsäure«, Schmp. 193°, ergab[3]). Die Natronlösung wurde mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Äther hinterließ eine krystallinische Masse, die beim Umkrystallisieren aus Wasser in glänzende, büschelförmige Nadeln überging. Sie lösten sich unter Aufbrausen in Sodalösung und erwiesen sich nach Analyse und Schmp. 158° als Resorcinmonoacetsäure. Die lufttrockne Säure hatte bei der Analyse 55.05 % Kohlenstoff, 5.15 % Wasserstoff ergeben, statt 57.12 bezw. 4.80 %. Dies stimmt mit der Angabe von Carter und Lawrence, daß die Säure 1/3 Mol. Wasser bindet. Nach dem Trocknen bei 120° wurden folgende Zahlen erhalten:

0.2002 g Sbst.: 0.4148 g CO_2, 0.0874 g H_2O. — 0.2113 g Sbst.: 0.4357 g CO_2, 0.0920 g H_2O.

$C_8H_8O_4$. Ber. C 57.12, H 4.80.
Gef. » 56.52, 56.76, » 4.89, 4.94.

Es muß also beim Ausschütteln mit Natronlauge Verseifung eingetreten sein.

Das zwischen 150 und 200° Übergegangene erstarrte allmählich. Auf Ton mit Ligroin behandelt und aus Benzol umkrystallisiert, erschienen monokline Säulen, Schmp. 55°, die als Resorcin-monoacetsäureäthylester anzusehen sind.

0.1534 g Sbst.: 0.3434 g CO_2, 0.0854 g H_2O.

$C_{10}H_{10}O_4$. Ber. C 61.22, H 6.12.
Gef. » 61.05, » 6.18.

[1]) S. die vorhergehende Mitteilung.

[2]) Journ. Chem. Soc. **77**, 1222 [1900].

[3]) S. Gabriel, diese Berichte **12**, 1640 [1879]; vergl. Carter und Lawrence l. c.

Aus der Lösung in Natronlauge wurde die eben beschriebene Monoacetsäure, Schmp. 158°, erhalten.

Das von 200—220° Aufgefangene zersplitterte sich bei der Rektifikation. Es wurden daher alle Anteile vereinigt und die mit Öl durchtränkte Krystallmasse mit Natronlauge und Äther behandelt. Der Äther hinterließ Krystalle von derber, nadeliger Struktur, die aus Äther umkrystallisiert wurden. Schmp. 39°. Sie sind Resorcin-diacetsäurediäthylester (Carter und Lawrence, Schmp. 42°).

0.1588 g Sbst.: 0.3476 g CO_2, 0.0920 g H_2O.

$C_{14}H_{18}O_6$. Ber. C 59.55, H 6.43.
Gef. » 59.70, » 6.45.

Bei der Verseifung entstand die Resorcindiacetsäure, Schmp. 193°. Aus der Natronausschüttelung des Rohesters wurde wieder die Resorcinmonoacetsäure erhalten. Mono- und Diester unterscheiden sich gegen Lösungsmittel insofern, als ersterer in kaltem Wasser unlöslich, in heißem löslich ist, letzterer sich weder in kaltem noch in heißem Wasser löst. Die organischen Solvenzien lösen alle beide Ester, außer Ligroin, in dem besonders der Monoester schwer löslich ist.

Die Resorcindiacetsäure durch Erhitzen an der Luft oder im Vakuum mit Phosphorpentoxyd in ein Anhydrid zu verwandeln, gelang nicht. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, daß die Säure gern Wasser abgibt, und daß sie mit Wasserdämpfen flüchtig ist; die Rückstände waren alle stark gefärbt und zersetzt. Hr. Kaminsky, der diese Versuche ausführte, hat auch das Dianilid der Säure dargestellt. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig erschienen glänzende, sternförmg gruppierte Nadeln vom Schmp. 179—180°, Carter und Lawrence geben 169° an. Daß nicht etwa das Anil vorlag, zeigt die Analyse.

0.1903 g Sbst.: 12.6 ccm N (23°, 757 mm).

$C_{22}H_{20}O_4N_2$. Ber. N 7.46. Gef. N 7.43.

Das Dianilid ist löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Eisessig, besonders in der Hitze, unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin, Sodalösung und in verdünnter Salzsäure.

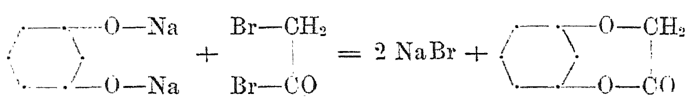
Resorcin-diacetsäurechlorid, $C_6H_4(O.CH_2.CO.Cl)_2$, wurde von Hrn. Differt nach dem in der vorhergehenden Abhandlung beim Brenzcatechinderivat beschriebenen Verfahren dargestellt. Es ist ein bräunliches Öl, das auch in der Kältemischung nicht erstarrte und im luftverdünnten Raum unter teilweiser Zersetzung bei 232° überging, wobei der Druck von 12 auf 60 mm stieg. Unlöslich in Ligroin, löslich in Benzol, Xylol, Chloroform.

1.8274 g Sbst.: $^{10}/_{100}$ ccm brauchten 13.85 ccm $^{n}/_{10}$-$AgNO_3$.

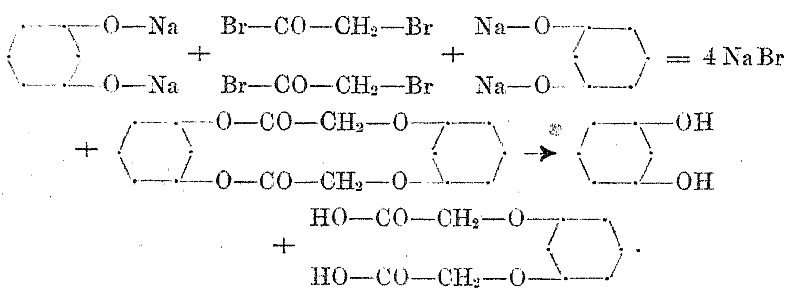
$C_{10}H_8Cl_2O_6$. Ber. Cl 26.96. Gef. Cl 26.87.

Aus 25.67 g Resorcindiacetsäure wurden 30.14 g Chlorid (ber. 29.85 g) erhalten. Die Lösung in Xylol wurde mit 17.5 g Dinatriumresorcinat versetzt und kräftig geschüttelt. Nach 12-stündigem Kochen zeigte der Bodenkörper neutrale Reaktion. Das Xylolfiltrat hinterließ nach dem Abdestillieren des Xylols nur eine unwägbare Menge gelblichen Öls. Der Niederschlag wurde mit Aceton zweimal ausgekocht und so 23.2 bezw. 12.0 g Harz erhalten. Der Rückstand war Natriumchlorid: 13.45 g (bezw. 13.32 g). Die Harze verhielten sich gegen Lösungsmittel und gegen Natronlauge genau wie die oben aus den Brenzcatechinderivaten erhaltenen. Auch hier wurde schließlich Resorcindiacetsäure zurückerhalten.

Um die Frage nach der Existenz eines Resorcin-monoxyessigsäurelactons zu beantworten, wurden, nach Analogie der Brenzcatechinreaktionen im Sinne folgender Gleichung:



5.4 g Dinatriumresorcinat mit 50 ccm Benzol übergossen und mit 20.2 g Bromacetylbromid, die mit 50 ccm Benzol verdünnt waren, 8 Stunden gekocht. Vor dem Filtrieren wurde zwecks besserer Lösung der organischen Bestandteile Aceton zugegeben. Der Filterrückstand ergab bei der Titration nach Volhard 75% Umsetzung. Das Filtrat lieferte nur Harz. Daß in ihnen der gesuchte Ringkörper vorliegt, ist nicht anzunehmen, denn die Verseifung — das Harz löste sich unter Selbsterwärmung in Natronlauge — ergab Resorcindiacetsäure, Schmp. 193°. Es muß demnach die Umsetzung folgendermaßen verlaufen sein:



Die folgenden Versuche hat Hr. F. Ulmann ausgeführt.

Bis-mono-brompropionylresorcin, $C_6H_4(O.CO.CHBr.CH_3)_2$.

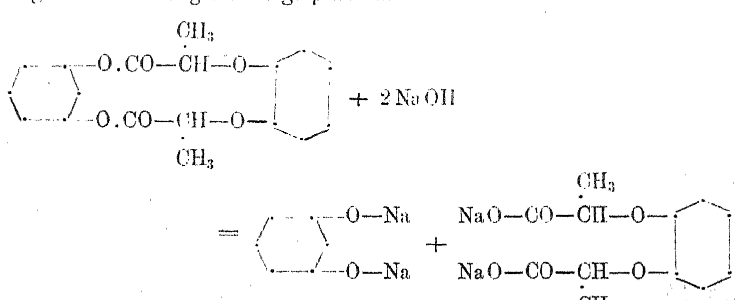
20 g Dinatriumresorcinat, 50 ccm Benzol und 56 g Brompropionylbromid (2 Mol.) wurden allmählich in Reaktion gebracht und zuletzt noch eine halbe Stunde gekocht. Das Filtrat des Bodenkörpers (26 g, ber. für 2 NaBr: 26.7 g) wurde durch Abdestillieren vom Benzol befreit, der Rückstand, der nach einigen Tagen krystallisierte, unter Zuhilfenahme von Alkohol

abgesogen, auf Ton getrocknet und schließlich aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 66°, Sdp. 217—220° bei 10 mm. Farblose Krystalle, leicht löslich in Äther, Benzol, Aceton, weniger in Chloroform.

0.50 g Sbst.: 26.2 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{12}H_{12}Br_2O_4$. Ber. Br 42.10. Gef. Br 24.19.

15.2 g dieser Verbindung (1 Mol.) wurden in 40 g Xylol gelöst und mit 6.1 g Dinatriumbrenzcatechinat (1 Mol.) 18 Stunden gekocht. Der Bodenkörper wog nach dem Auskochen mit Benzol 7.5 g (ber. für 2 Mol. NaBr 8.23 g) und ergab bei der Titration 7.0 g NaBr, mithin 85 % Umsetzung. Das Xylol-Benzol-Filtrat wurde mit Natronlauge ausgeschüttelt. Die mit Salzsäure angesäuerte alkalische Schicht gab an Äther ein dickes Öl ab, das bei der Rektifikation (b = 12 mm) 3.5 g vom Siedeintervall 170—200° lieferte. Wegen der harzigen Beschaffenheit konnte der Reaktionsanteil ebensowenig charakterisiert werden wie die 9 g, die aus der Benzol-Xylol-Lösung nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel hinterblieben. Bei einer Wiederholung des Versuchs in Benzol wurde gleichfalls nach 18-stündigem Kochen neutrale Reaktion erzielt. Die Umsetzung betrug zufolge der Titration nur 62 %. Das Bromnatrium war mit Aceton gewaschen worden. Die Benzol-Aceton-Filtrate hinterließen 30 g Harz, das nicht fest wurde. Verwendet wurden 15 g Dinatriumbrenzcatechinat, 100 ccm Benzol und 38 g *Bis*-monobrompropionylresorcin, das aber vorher nicht isoliert worden war, sondern lediglich in Benzollösung aus dem Ansatz von 15.4 g Dinatriumresorcinat und 43.2 g Brompropionylbromid nach dem Abfiltrieren von Bromnatrium in Reaktion gebracht wurde. Das Harz, das nicht zum Krystallisieren zu bringen war, löste sich in Natronlauge unter Erwärmung. Salzsäure fällte wieder ein Harz. In der sauren, wäßrigen Lösung konnte durch Bromwasser ein Niederschlag von Tribromresorcin hervorgerufen werden. Der Versuch, das Harz, in dem die Brenzcatechin-*bis*-oxypropionsäure zu suchen war, in die Phenetidide[1]) der Stereoisomeren überzuführen, lieferte nur harzige Produkte. Es bleibt also zweifelhaft, ob die Spaltung des primären Harzes durch Natronlauge im Sinne folgender Gleichung sich abgespielt hat:



Bei der folgenden Kombination gelang der Verkettungs- resp. Spaltungsbeweis.

[1]) C. A. Bischoff, diese Berichte **33**, 1672 [1900].

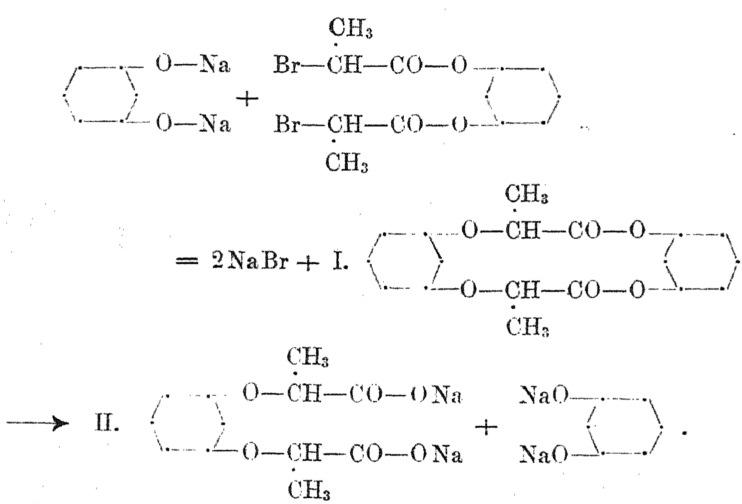
20 g *Bis*-monobrompropionylresorcin (1 Mol.), 8.1 g Dinatrium-resorcinat (1 Mol.) und 50 g Benzol ergaben nach 21 Stunden neutrale Reaktion des Bodenkörpers und nach der Titration des Bromnatriums 93 % Umsetzung. Aus der Natronauschüttelung konnten auch hier durch Ansäuern und Ausäthern 4 g bei 12 mm bei 250° übergehender Anteile isoliert werden, die hauptsächlich aus Resorcin bestanden. Der harzige Rückstand der Benzollösung (10 g) zersetzte sich beim Versuch der Destillation im Vakuum. Zur Wiederholung wurden zunächst 15.4 g Dinatriumresorcinat mit 43.2 g Brompropionylbromid in 100 ccm Benzol umgesetzt, dann die 100 ccm Benzolfiltrat, die 38 g Dibrompropionylresorcin entsprechen, mit 15.4 g Dinatriumresorcinat 18 Stunden gekocht. Die Titration des vom Benzol durch Filtration befreiten und mit Aceton gewaschenen Bromnatriums ergab 75 % Umsetzung. Benzol und Aceton hinterließen 30 g Harz, das nicht fest wurde. Natronlauge löste beim Erwärmen das Harz, Salzsäure fällte wieder Harz, das aber bald teilweise fest wurde. Nach dem Behandeln mit Alkohol war der Schmelzpunkt der Krystalle 220—225°, nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig 227°. Es lag die in Prismen krystallisierte Resorcin-*bis*-*α*-oxypropionsäure[1]) vor.

0.1489 g Sbst.: 0.2452 g CO_2, 0.0744 g H_2O.

$C_{12}H_{14}O_6$. Ber. C 56.69, H 5.51.

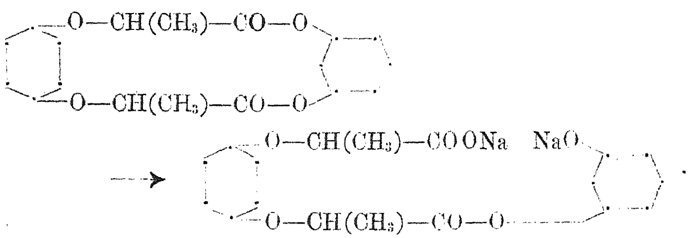
Gef. » 56.52, » 5.59.

Das salzsaure Filtrat der Säure ergab mit Bromwasser das Tribromresorcin. Schmp. 104° nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol. Hier war also offenbar in dem primären Harz der erwartete Ring I vorhanden, der dann durch Natronlauge leicht in seine Komponenten II gespalten wurde:



[1]) C. A. Bischoff, diese Berichte **33**, 1678 [1900].

Die wie zuvor zweimal verschiedentlich durchgeführte Kombination des *Bis*-brompropionylresorcins mit dem Dinatriumhydrochinonat ergab zwar 90 bezw. 57 % Umsetzung, aber die erhaltenen harzigen Produkte konnten weder durch Lösungsmittel noch durch Destillation in analysenreine Präparate verwandelt werden. Das Umsetzungsprodukt war in Natronlauge unter Erwärmung löslich. Aus der Salzlösung wurde durch Salzsäure nur sehr wenig Harz gefällt; es scheint danach die Spaltung nicht bis zu den schwer löslichen hoch schmelzenden Hydrochinon-*bis*-oxypropionsäuren[1]) durchgegriffen zu haben, sondern sie ist vermutlich beim Zwischenprodukt stehen geblieben:



Bis-α-monobrombutyrylresorcin, $C_6H_4(O.CO.CHBr.C_2H_5)_2$.

Obwohl die Umsetzung von 20 g Dinatriumsalz (1 Mol.) und 59.7 g (2 Mol.) α-Brombutyrylbromid in 50 ccm Benzol glatt verlaufen war und 27 g (ber. 26.7 g) Bromnatrium ergeben hatte, konnte der Rohester (39 g) nicht zur Krystallisation gebracht werden und zeigte bei der Rektifikation folgende Zersplitterungen (b = 15 mm):

3.4 g (110—120°), 1.4 g (120—140°), 0 g (140—210°), 8.4 g (210—220°), 8.7 g (220—230°), 11.3 g (230—240°), 3.2 g Rückstand. Der Bromgehalt der letzten drei Fraktionen war 35.99 bezw. 38.30, bezw. 39.99, ber. 39.21 %. Die Fraktionierung in engen Grenzen (b = 19 mm) ergab dann das analysenreine Präparat: 8.1 g (225—230°), Sdp. 225—227°. Hellgelbes Öl.

0.4040 g Sbst.: 19.9 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{14}H_{16}Br_2O_4$. Ber. Br 39.21. Gef. Br 39.39.

Bis-α-monobromisobutyrylresorcin, $C_6H_4[O.CO.CBr(CH_3)_2]_2$.

Analog dargestellt. Erstarrte sehr bald. Schmp. 61° (aus Alkohol), Sdp. 227—228° bei 20 mm.

0.3050 g Sbst.: 14.9 ccm-$^n/_{10}$ $AgNO_3$.

$C_{14}H_{16}Br_2O_4$. Ber. Br 39.21. Gef. Br 39.08.

Bis-α-monobromisovalerylresorcin,
$C_6H_4[O.CO.CBrH.CH(CH_3)_2]_2$.

Hier traten ähnliche Erscheinungen auf wie bei der Normalbutyrylverbindung. Aus 20 g Dinatriumsalz, 63.3 g Säurebromid

---

[1]) l. c., S. 1688.

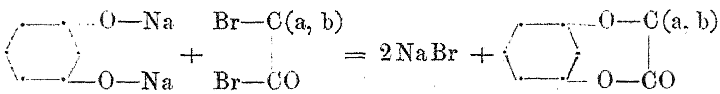
wurden 25 g (ber. 26.7 g) Natriumbromid und 51 g dickflüssiges Ö erhalten, das auch in der Kältemischung nicht fest wurde. Bei der Destillation (b = 16 mm) ergaben sich:

1 g (—120°), 3.6 g (120—130°), 0.7 g (130—140°), 0.3 g (140—150°), 0.8 g (150—180°), 0.2 g (180—200°), 0.9 g (200—210°), 4.3 g (210—220°), 8.2 g (220—230°), 11.4 g (230—240°), 10.9 g (240°—Zersetzung), 6.7 g Rückstand. Der Bromgehalt der Hauptfraktion (Sdp. 235°) war zu niedrig: 33.4 %, der der folgenden Fraktion aber stimmte: 36.3 statt 36.7%. Bei der Rektifikation ergab sich dann folgendes Bild: 0.5 g (205—210°), 3.6 g (210—215°), 3.8 g (215—220°), 4.6 g (220—225°), 10.2 g (225—230°), 2.4 g (230—236°), 2 g Rückstand. Der Ester stellt ein dickflüssiges, hellgelbliches Öl dar, Sdp. 222—228° bei 15 mm.

0.5868 g Sbst.: 26.6 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{16}H_{20}Br_2O_4$. Ber. Br 36.69. Gef. Br 36.26.

Die Versuche, durch Umsetzung des Dinatriumresorcinats mit 1 Mol. Säurebromid analog wie beim Brenzcatechin zu Lactonen:



zu gelangen, ergaben zwar nach längerer Kochdauer neutrale Reaktion, auch die berechnete Menge Bromnatrium wurde gefunden. Aber die Eigenschaften der organischen Produkte ließen keine sicheren Schlüsse auf ihre Natur zu. Meist zersetzten sie sich bei dem Versuch der Destillation im Vakuum. Auch bei längerem Stehen verloren sie nicht ihre harzige Beschaffenheit, so daß auch bei den homologen Säurederivaten des Resorcins die Reaktionen, wie oben beim Essigsäurederivat beschrieben, ganz anders als bei den analogen Verbindungen des Brenzcatechins sich abspielen.

Hydrochinonderivate.

Die Hydrochinondiacetsäure, $C_6H_4(O.CH_2.CO.OH)_2$, ist inzwischen von Carter und Lawrence aus dem bei 72° schmelzenden Äthylester dargestellt worden. Im hiesigen Laboratorium wurde sie von Hrn. Schmerling aus Hydrochinon, Chloressigsäure und Natronlauge gewonnen. Schmp. 250—251°, schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Solvenzien, außer in Eisessig.

0.2321 g Sbst.: 0.4476 g CO_2, 0.0923 g H_2O.

$C_{10}H_{10}O_6$. Ber. C 53.08, H 4.46.

Gef. » 52.60, » 4.75.

Das charakteristische, auch schon von Carter und Lawrence dargestellte Dianilid (Schmp. 210°) schmilzt bei 209°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig war es rein.

0.1511 g Sbst.: 0.3874 g CO_2, 0.0791 g H_2O. — 0.1988 g Sbst.: 12.2 ccm N (13.5°, 763 mm.)

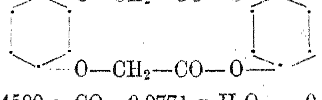
$C_{22}H_{20}O_4N_2$. Ber. C 70.17, H 5.36, N 7.46.
Gef. » 69.93, » 5.82, » 7.30.

Hr. Differt führte die Säure auf dem beim Brenzcatechin- und Resorcinderivat beschriebenen Weg in das Dichlorid über. Kurze, dicke, farblose Krystalle, Schmp. 84°. Destilliert unter Zersetzung (Quecksilber stieg von 12 auf über 100 mm) zwischen 240° und 250°. Löslich in Benzol, Xylol, Chloroform, unlöslich in niedrig siedendem Ligroin.

0.8835 g Sbst.: $^{10}/_{100}$ ccm, 6.8 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{10}H_8Cl_2O_6$. Ber. Cl 26.96. Gef. Cl 27.29.

30.45 g Chlorid, in Xylol gelöst, wurden zu 17.4 g Dinatriumhydrochinonat, die in Xylol suspendiert waren, gegeben und gekocht. Erst nach 60-stündigem Kochen war die Reaktion des Bodenkörpers zwar nicht neutral, aber nur mehr schwach alkalisch. Das abfiltrierte Xylol hinterließ nach dem Abdestillieren im Vakuum nur 1.1 g braunes Harz, das chlorhaltig war, also verharztes Säurechlorid. Dem Filterrückstand entzog kochendes Aceton 0.35 g Hydrochinon, das in farblosen Nadeln gewonnen wurde. Die Verkettung war also eingetreten. Im aliquoten Teil des Niederschlages wurde durch Auslaugen mit kaltem Wasser das Chlornatrium zur Titration gebracht. Statt der theoretisch berechneten 13.25 g wurden so 11.16 g ermittelt. Mithin 84 % Umsetzung. Das vom Kochsalz Befreite war ein amorphes, aschenfreies Pulver, das sich in Alkalien beim Kochen löste, also Estercharakter besaß, sich als unlöslich erwies in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Chloroform, Ligroin, Wasser, Eisessig, Ameisensäure, Oxalsäure- und Malonsäurediäthylester. Aus siedendem Benzylalkohol ließ es sich krystallisieren. Schmp. 235° unter Zersetzung. Die Verseifung mit Natronlauge lieferte Hydrochinon und Hydrochinondiacetsäure. Danach lag das normale Verkettungsprodukt mit dem sechzehngliedrigen Mittelring vor Hydrochinon-*bis*-oxyacetylhydrochinon:



0.1960 g Sbst.: 0.4590 g CO_2, 0.0771 g H_2O. — 0.2001 g Sbst.: 0.4772 g CO_2, 0.0774 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_6$. Ber. C 63.98, H 4.03.
Gef. » 63.86, 63.41, » 4.34, 4.33.

Die folgenden Körper bezw. Umsetzungen bearbeitete Hr. Buchstab.

Bis-α-monobrompropionylhydrochinon, $C_6H_4(O.CO.CHBr.CH_3)_2$.

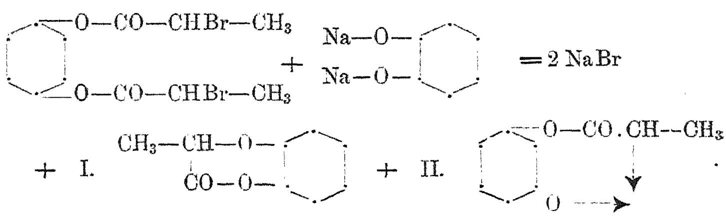
13.4 g Dinatriumhydrochinonat wurden mit 50 g Benzol übergossen und allmählich mit einer Lösung von 37.1 g α-Brompropionylbromid (2 Mol.) in

Benzol versetzt. Der starken Wärmeentwicklung wegen mußte gekühlt werden. Zur Vollendung der Reaktion wurde etwa eine Stunde gekocht, bis der Bodenkörper neutrale Reaktion zeigte. Das durch Filtrieren gewonnene Bromnatrium wog 17.19 g (ber. 17.65 g). Das Benzol wurde im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand erstarrte und lieferte 24.8 g Krystalle, die aus Benzol umkrystallisiert wurden. Farblose Prismen. Schmp. 110°. Löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig und in heißem Ligroin, unlöslich in Wasser.

0.50 g Sbst.: 26.4 ccm $^{n}/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{12}H_{12}Br_2O_4$. Ber. Br 42.10. Gef. Br 42.17.

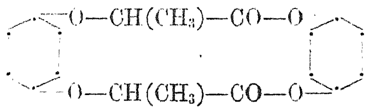
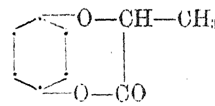
15.2 g dieses Körpers wurden mit 16.6 g Dinatriumbrenzcatechinat und 40 g Xylol 21 Stunden gekocht. Der Bodenkörper reagierte neutral, wog 7.88 g, enthält nach der Titration 6.8 g Bromnatrium (ber. 8.23 g), also 82%. Das Filtrat gab an Natronlauge 7.9 g Rohöl ab, von denen im Vakuum 4.06 g zwischen 120—130° bei 19 mm übergingen (Rückstand 1.65 g). Dieses Destillat erstarrte und erwies sich als Brenzcatechinoxypropionsäure-lacton (I), Schmp. 51°. Das von Natronlauge nicht Aufgenommene hinterblieb nach dem Abdestillieren des Xylols bezw. Waschbenzols ölig, 4 g, und zersetzte sich bei dem Versuch der Vakuumdestillation. Es muß den Hydrochinonrest II enthalten haben:

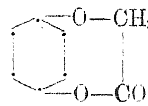


Bei der in den gleichen Mengenverhältnissen durchgeführten Reaktion des Dinatriumresorcins ergab sich folgendes Verhältnis der Endprodukte: 8.52 g Bodenkörper mit 5.8 g Bromnatrium (ber. 8.23 g), also 70%; 6.68 g Rohöl aus der Natronausschüttlung, wovon 3.21 g bei 120° (b = 20 mm) übergingen; Rückstand 1.53 g. Das Destillat, das Spuren von Krystallen zeigte, verharzte. Der neutrale Körper, ein rötliches Öl, wog auch nur 4 g, die sich bei der Vakuumdestillation zersetzten.

14.2 g *Bis*-brompropionylhydrochinon und 5.75 g Dinatriumhydrochinonat ergaben folgendes Verhältnis der Endprodukte: 8.8 g Salz, darin 5.6 g Natriumbromid (ber. 7.69 g), also 73%; 4.75 g aus der alkalischen Ausschüttlung, die 2.66 g vom Siedeintervall 230—240° bei 22 mm und 0.95 g Rückstand gaben. Das Destillat begann zu krystallisieren, doch war die Menge der Krystalle neben dem Harz zu gering, um mit Sicherheit das nach dem Siedeintervall vermutete Hydrochinon zu identifizieren. Der Rest des Dipropionylkörpers muß in den nicht mit Natronlauge ausziehbaren 3.5 g enthalten sein, die wegen ihrer harzigen Beschaffenheit nicht weiter verarbeitet wurden.

Es bleibt daher unentschieden, ob das dem obigen Essigsäurederivat entsprechende normale Verkettungsprodukt (I) entstanden ist. Jedenfalls ist nicht das Lacton (II) als Ausweichprodukt entstanden:

I.  II. 

III.  .

Um über die Spannungsverhältnisse im Gebilde II bezw. in seinem niedrigeren Homologen III etwas zu erfahren, wurden 15.4 g Dinatriumhydrochinonat mit 50 ccm Benzol übergossen und mit 20.2 g (1 Mol.) Bromacetylbromid in 50 ccm Benzol versetzt und schließlich 8 Stunden gekocht. Auch nach dieser Zeit war die Reaktion des Bodenkörpers noch stark alkalisch. Die Titration des Bromnatriums ergab 73 % Umsetzung. Das Verkettungsprodukt war harzig, konnte weder im Vakuum destilliert noch krystallisiert werden. Beim Behandeln mit verdünnter Natronlauge trat unter Wärmeentwicklung sofort Spaltung ein. Durch Salzsäure wurde Hydrochinon, Schmp. 169°, aber keine Hydrochinondiacetsäure abgeschieden. Der analoge Versuch beim Resorcin hatte bekanntlich Resorcindiacetsäure ergeben. Mit Rücksicht auf die beschriebenen unerquicklichen Eigenschaften der Umsetzungsprodukte wurden weitere Reaktionen mit den folgenden Hydrochinonderivaten nicht angestellt.

Bis-α-monobrombutyrylhydrochinon, $C_6H_4(O.CO.CBrH.C_2H_5)_2$.

Aus 13.41 g Dinatriumsalz und 39.54 g Säurebromid in 100 g Benzol erhalten 16.98 g Bromnatrium (ber. 17.66). 26.4 g Krystalle. Farblose Blättchen (aus Benzol unter Zusatz von Ligroin). Schmp. 67—68°, Löslichkeit wie beim Propionderivat.

0.50 g Sbst.: 24.6 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{14}H_{16}Br_2O_4$. Ber. Br 39.21. Gef. Br 39.36.

Bis-α-monobromisobutyrylhydrochinon, $C_6H_4[O.CO.CBr(CH_3)_2]_2$.

Aus 36.92 g Säurebromid und 12.5 g Salz: 20.8 g Krystalle. Farblose Nadeln, Schmp. 120°. Löslichkeit wie zuvor.

0.7323 g Sbst.: 35.7 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{14}H_{16}Br_2O_4$. Ber. Br 39.21. Gef. Br 39.36.

Bis-α-monobromisovalerylhydrochinon,
$C_6H_4[O.CO.CBrH.CH(CH_3)_2]$.

Aus 39.73 g Bromid 21.4 g Krystalle. Farblose Blätter (aus Alkohol), Schmp. 53°.

0.50 g Sbst.: 23.3 ccm $^{n}/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{16}H_{20}Br_2O_4$. Ber. Br 36.69. Gef. Br 36.90.

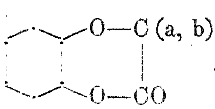
Durch die mitgeteilten Beobachtungen ist nachgewiesen worden, daß bei der Darstellung der Bis-Derivate:

$R<^{O-CH_2-COOH}_{O-CH_2-COOH}$, $R<^{O-CH_2-CO.OC_2H_5}_{O-CH_2-CO.OC_2H_5}$, $R = C_6H_4$,

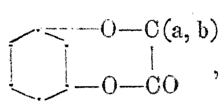
Brenzcatechin und Resorcin im Gegensatz zum Hydrochinon auch die Monosubstitute liefern. Bei den Halogenkörpern der folgenden Typen sind alle gewünschten Kombinationen erhalten worden:

		ortho:	*meta:*	*para:*
$R<^{O-CH_2-CO.Cl}_{O-CH_2-CO.Cl}$	Schmp.	49—50°	—	84°
	Sdp.	213°	232°	240—250°
	b =	41 mm	12—60 mm	12—100 mm
$R<^{O-CHBr-CH_3}_{O-CHBr-CH_3}$	Schmp.	62°	66°	110°
	Sdp.	227°	217—220°	—
	b =	15 mm	10 mm	—
$R<^{O-CHBr-C_2H_5}_{O-CHBr-C_2H_5}$	Schmp.	75—76°	—	67—68°
	Sdp.	—	225—227°	—
	b	—	19 mm	—
$R<^{O-CBr(CH_3)_2}_{O-CBr(CH_3)_2}$	Schmp.	—	61°	120°
	Sdp.	195—200°	227—228°	—
	b =	20 mm	20 mm	—
$R<^{O-CHBr-CH(CH_3)_2}_{O-CHBr-CH(CH_3)_2}$	Schmp.	—	—	53°
	Sdp.	220—225°	227—228°	—
	b =	20 mm	20 mm	—

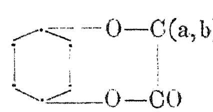
Von den Lactonen:



I.,



II.,



III.

konnten die vier des Brenzcatechins aus Dinatriumssalz mit einer Molekel Bromfettsäurebromid in normaler Reaktion erhalten werden. Die des Resorcins (II) und Hydrochinons (III) wurden nicht erhalten. Speziell beim Resorcin ist nachgewiesen worden, daß der Fettsäurerest zweimal eintrat. Das Ringsystem I ist offenbar sehr begünstigt, denn überall, wo sich Brenzcatechin der Bildung größerer

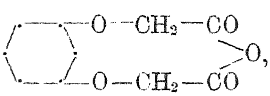
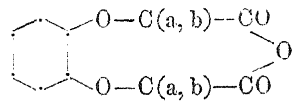
Ringe widersetzt, wird ein Lacton als Ausweichprodukt erhalten, so z. B. bei den Prozessen:

$$R\begin{matrix}\diagup O-CO-CHBr-CH_3 \\ \diagdown O-CO-CHBr-CH_3\end{matrix} + \begin{matrix}Na-O\diagdown \\ Na-O\diagup\end{matrix}C_6H_4$$

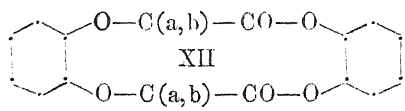
$$= 2NaBr + R\begin{matrix}\diagup O-CH-CH_3 \\ \diagdown O-CO\end{matrix} + C_6H_4\begin{matrix}\diagup O-CH-CH_3 \\ \diagdown O-CO\end{matrix},$$

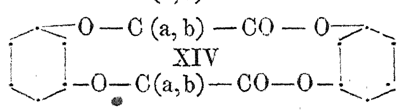
wo R *ortho*-Phenylen bedeutet, für C_6H_4 sowohl *ortho*-, als *meta*- und *para*-Dioxysalze gewählt wurden. Auch hier gelang es nicht, die entsprechenden Lactone II und III nachzuweisen.

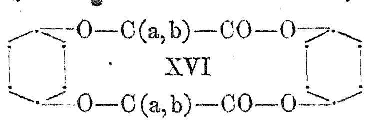
Resorcindiacetsäure gibt beim Erhitzen auch kein Anhydrid (IV), wie solche von den entsprechenden homologen Brenzcatechinderivaten (V) früher beschrieben wurden[1]:

IV.  V. 

Die Versuche zu Synthesen der gliederreicheren Mittelringe:

I. 

II. 

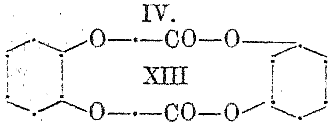
III. 

führten nur in einem Fall zu einem reinen Produkt (III mit a = b = H), sonst trat zwar die Bildung des Natriumchlorids bezw. -bromids in hohem Betrag ein, aber die Verkettungsprodukte waren harzig. Durch die Isolierung der Verseifungsprodukte können indirekt als existenzmöglich nachgewiesen gelten:

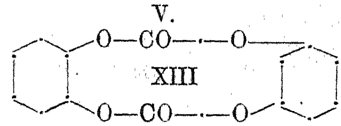
I mit a = b = H; II mit a = b = H und a = H; b = CH_3.

Dagegen sind keine Anhaltspunkte gewonnen worden, die auf die Existenz der unsymmetrischen Kombinationen:

IV.

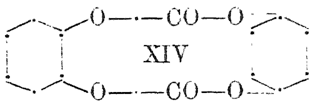


V.

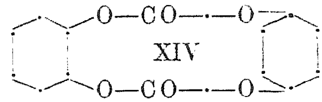


[1]) C. A. Bischoff, diese Berichte **33**, 1692 [1900].

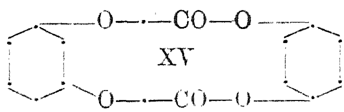
VI.



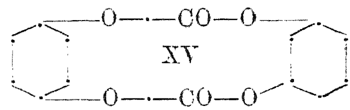
VII.



VIII.



IX.



schließen ließen. Soweit in den 6 Fällen, die angesetzt wurden, Brenzcatechin beteiligt war, entstanden auch hier als »Ausweichprodukte«, die oben erwähnten Lactone.

---

376. C. A. Bischoff: Ringester aus Äthylenglykol und aus Glycerin.

[Mitteilung aus dem Synthetischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 27. Mai 1907.)

Die Äthylenester der Glykol- (I) und Oxalsäure (II) wurden früher [1]) beschrieben. Ersterer schmolz bei 31°, letzterer bei 143°. Nach den Siedepunkten wurden sie als den einfachen Molekulargewichten entsprechend aufgefaßt:

$$\text{I.}\quad O{<}{\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CO-CH_2\end{matrix}}{>}O \qquad\qquad \text{II.}\quad O{<}{\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CO-CO\end{matrix}}{>}O.$$

Später hat L. Henry [2]) durch Vergleichung der Siedepunkte mit denen analoger Körper die Ansicht ausgesprochen, die Körper entsprächen Polymeren der gezeichneten einfachen Formeln. Bei der wiederholten Untersuchung mit größeren Materialmengen wurde beobachtet, daß außer den früher beschriebenen Modifikationen noch je eine höher schmelzende existiert, doch ist es bisher nicht gelungen, jede so weit von der niedriger schmelzenden Form zu befreien, daß Molekulargewichtsbestimmungen in einwandfreier Weise hätten ausgeführt werden können. Es wurden ferner die homologen Äthylenester der Milch-, α-Oxy-butter-, -isobutter- und -isovaleriansäure dargestellt, und ferner wurden die entsprechenden Lactonringe aus Glycerin hergestellt, bei denen keine Polymeren auftraten. Das der Formel I

---

[1]) C. A. Bischoff und P. Walden, diese Berichte **27**, 2940 [1894].

[2]) Bull. Acad. Roy. de Belgique **1902**, 558.

entsprechende Originalpräparat hatte sich im Laufe der Zeit in eine undurchsichtige, farblose, polymere Form vom Schmp. 80° verwandelt.

Die Versuche, diese beiden Körper in größerer Menge darzustellen und eine Verbesserung des früheren Verfahrens, das eine sehr ungenügende Ausbeute ergeben hatte, zu erzielen, waren leider nicht erfolgreich. Dagegen hat Hr. Micheles, der diese Versuche, sowie die zum Körper II führenden, vornahm, die Bedingungen festgestellt, unter denen nach Belieben die höher oder niedriger schmelzende Form des Äthylenoxalats erhalten werden kann.

Das Äthylenglykolat (I) konnte a) aus Glykolsäure und Äthylenglykol, b) aus Mononatrium-äthylenglykol und Chloressigsäureäthylester in alkoholischer Lösung oder in Benzolsuspension erhalten werden. Nur die letzte Kombination hatte früher das analysenreine Produkt ergeben. Nach den damaligen Erfahrungen ist an der geringen Ausbeute die Tendenz des Äthylenglykols schuld, Biderivate zu bilden. Die neueren, verschiedentlich abgeänderten Versuche, aus dem Chloressigester das Glykolat herzustellen, ergaben keine Vorteile gegenüber dem früheren Verfahren.

Nach dem glatten Verlauf der Lactonbildung, der in den vorhergehenden Abhandlungen erwähnt ist:

$$R\!<\!\begin{array}{l}O-Na\\O-Na\end{array} + \begin{array}{l}Br-CO\\Br-CH_2\end{array} = 2\,NaBr + R\!<\!\begin{array}{l}O-CO\\O-CH_2\end{array}$$

erschien die Einwirkung von Bromacetylbromid auf Dinatrium-äthylenglykol angezeigt. Sie wurde in Xylolsuspension durchgeführt. Die Reaktion war sehr lebhaft, und, nachdem neutrale Reaktion des Bodenkörpers gegen Phenolphthalein eingetreten war, ergaben sich zufolge der Titration 85 % des berechneten Bromnatriums, aber der gesuchte Körper fand sich nicht im Xylolrückstand. Hier liegt also ein großer Unterschied gegenüber dem Brenzcatechin vor. Es wurde schließlich versucht, auf das Zwischenprodukt (I) hinzuarbeiten, unter Verwendung von Mononatriumglykol (aus 10 g Natrium und 29.5 g Glykol) und Bromacetylbromid (88.5 g).

$$\begin{array}{l}CH_2-O-Na\\CH_2-O-H\end{array} + \begin{array}{l}Br-CO\\Br-CH_2\end{array}$$

$$= \text{I.}\ \begin{array}{l}CH_2-O-CO-CH_2\\CH_2-OH \qquad\quad\ \ Br\end{array} \qquad \text{II.}\ \begin{array}{l}CH_2-O-CO-CH_2-Br\\CH_2-O-CO-CH_2-Br\end{array}.$$

Nach dem Ergebnis der Fraktionierung und der Analyse entstand unter Bromwasserstoffentwicklung als Hauptprodukt das Disubstitut II, das in den unter 20 mm Druck zwischen 125 und 130° (12.6 g) und 130 und 135° (6.1 g) übergehenden Anteilen vorhanden war (Br ber. für I. 43.7, für II. 52.6 %; gef. 54.6).

Diese Tendenz, Biderivate zu bilden, ist noch bei einer anderen Einwirkung am Äthylenglykol zutage getreten. Vom Brenzcatechin kann man das Di- und das Monobenzoylderivat erhalten, vom Äthylenglykol ist nur das Diderivat bekannt. Besondere Versuche nach Analogie der zum Monobenzoylbrenzcatechin führenden beim Äthylenglykol lieferten stets das Dibenzoylprodukt, gleichgültig, ob Kalihydrat oder Pyridin zum Binden des Chlorwasserstoffs verwendet wurde.

Das Äthylenoxalat war früher aus Glykol und saurem Oxalsäureäthylester gewonnen worden. Nachdem inzwischen die »Verdrängungsmethode«[1]) bei den zweiwertigen Phenolen für die Darstellung der Ringester mittels Diphenylcarbonat und Diphenyloxalat aufgefunden worden war, lag es nahe, die vergleichenden Versuche mit Äthylenglykol anzustellen:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CH_2-OH \\ \dot{C}H_2-OH \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5-O \\ C_6H_5-O \end{matrix}\!\!>CO = 2\,C_6H_5.OH + \begin{matrix} CH_2-O \\ \dot{C}H_2-O \end{matrix}\!\!>CO;$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} CH_2-OH \\ \dot{C}H_2-OH \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5-O-CO \\ C_6H_5-O-\dot{C}O \end{matrix} = 2\,C_6H_5.OH + \begin{matrix} CH_2-O-CO \\ \dot{C}H_2-O-\dot{C}O \end{matrix}.$$

Es fand weder die eine noch die andere Umsetzung statt, die Ingredienzien wurden wiedergewonnen: wiederum im Unterschied gegenüber dem Brenzcatechin. Möglicherweise liegt die Umsetzungstemperatur höher als der Siedepunkt des Äthylenglykols, so daß unter Druck die Prozesse durchführbar sind. Für das nach II erwartete Äthylenoxalat hat man nach einer vor Jahren von meinem Privatassistenten Hrn. Dr. Tryller gemachten Beobachtung im neutralen Oxalsäureäthylester ein sehr bequemes Ausgangsmaterial.

Erhitzt man Glykol mit überschüssigem Diäthyloxalat:

$$\begin{matrix} CH_2-OH \\ \dot{C}H_2-OH \end{matrix} + \begin{matrix} C_2H_5O-CO \\ C_2H_5O-\dot{C}O \end{matrix} = 2\,C_2H_6O + \begin{matrix} CH_2-O-CO \\ \dot{C}H_2-O-\dot{C}O \end{matrix}$$

am Steigrohr, so entweicht Alkohol, und man erhält bis 95 % der Theorie vom Ringkörper. Aus Oxalsäureäthylester umkrystallisiert, schmilzt der Körper bei 171—172°. Diese Modifikation, die in den gewöhnlichen Solvenzien schwer löslich ist, verhält sich bei der Verseifung wie die früher beschriebene niedriger schmelzende, in die sie teilweise bei der Destillation übergeht, und zwar wurden an der Luft 20 %, im

---

[1]) C. A. Bischoff und A. von Hedenström, diese Berichte **35**, 3431 [1902].

Vakuum 33% der letzteren erhalten. Dabei ist zu bemerken, daß das an der Luft Destillierte frei ist vom hochschmelzenden Ester, das im Vakuum erhaltene aber nicht immer. Ob die niedriger schmelzende Form ganz einheitlich ist, konnte nicht festgestellt werden. Es wurde durch Umkrystallisieren aus Oxalsäurediäthylester der Schmelzpunkt auf 149—150° hinaufgetrieben. Eine erneute Untersuchung eines Präparates, das nach der früheren Methode erhalten war und bei 143° schmolz, ergab ein Gemisch, aus dem die höher schmelzende Modifikation, ferner Anteile, die zwischen 110—120° schmelzen, isoliert werden konnten. Auch hier scheinen also mit der Zeit freiwillige Polymerisationen (und Entpolymerisierungen?) einzutreten. Die Form vom Schmp. 149—150° kann auch direkt erhalten werden aus Glykol und Diäthyloxalat, wenn man nämlich ersteres im Überschuß nimmt. Nach Beendigung der Alkoholabspaltung (Ölbad 210—220°, Masse 180—190°) wird das überschüssige Glykol im Vakuum abdestilliert und der Rückstand, der bei 145° schmilzt, aus Oxalester umkrystallisiert. Diese Form scheint labil zu sein; so war z. B. der Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig auf 155—159° gestiegen. Aus diesen Gründen wurde von Molekulargewichtsbestimmungen vorläufig abgesehen.

Die Äthylenoxalate werden ungeschmolzen von Brom nicht angegriffen (auch nicht in Tetrachlorkohlenstoffsuspension), von Bromwasser unter Bildung von Oxalsäure zerstört. In konzentrierter Schwefelsäure sind beide löslich, namentlich beim gelinden Erwärmen. Bei stärkerem Erhitzen tritt Zersetzung ein unter Entwickelung von Kohlenoxyd, wobei das hochschmelzende sich schwärzt, das niedrigschmelzende sich nur wenig bräunt. Es gelingt nicht, aus der Lösung die Körper wieder abzuscheiden. Salpetersäure von 1.54 spez. Gewicht scheint in der schwefelsauren Lösung keine Veränderung zu bewirken. Ebenso verhielt sich das früher beschriebene isomere »Glykolid«. Löst man die Oxalate direkt in Salpetersäure von 1.54 spez. Gewicht, so findet anscheinend auch keine Reaktion statt. In der Hitze tritt Oxydation ein. Setzt man zur Lösung in Salpetersäure Essigsäureanhydrid und erwärmt bis zum Sieden, so treten reichlich rote Dämpfe auf. Aus den erkalteten Lösungen ließen sich durch Tetrachlorkohlenstoff die verwendeten Formen mit nur wenig veränderten Schmelzpunkten (165° bezw. 145°) wieder ausfällen. Diese relative Beständigkeit des Ringes läßt es nicht aussichtslos erscheinen, analog wie früher die Diacipiperazine in die Tetracikörper übergeführt wurden, durch Ausfindigmachen eines geeigneten Oxydationsmittels das noch fehlende Kohlenstoffsesquioxyd als bi-

meres Oxalsäureanhydrid darzustellen, falls man für die Bindung des Wassers sorgt:

$$C_6H_5.N\!<\!\begin{matrix}CO-CO\\CH_2-CH_2\end{matrix}\!>\!N.C_6H_5 + 4O = 2H_2O + C_6H_5.N\!<\!\begin{matrix}CO-CO\\CO-CO\end{matrix}\!>\!N.C_6H_5$$

$$O\!<\!\begin{matrix}CO-CO\\CH_2-CH_2\end{matrix}\!>\!O + 4O = 2H_2O + O\!<\!\begin{matrix}CO-CO\\CO-CO\end{matrix}\!>\!O.$$

Die folgenden, auf die Darstellung der homologen Äthylenester der α-Oxyfettsäuren abzielenden Versuche hat Hr. A. Kwiatkowski ausgeführt. Es wurde Natriumstaub nach Brühl in Xylol dargestellt, mit Äthylenglykol versetzt und nach der durch Erwärmen herbeigeführten Beendigung der Wasserstoffentwickelung der α-Bromfettsäureester zugesetzt. Daß hier wirklich Mononatriumäthylenglykol entsteht und nicht etwa die Dinatriumverbindung, geht daraus hervor, daß in Proben, die von Xylol durch Abdestillieren im Vakuum befreit waren, die Titrationen mit $^n/_{10}$-Säure unter Verwendung von Methylorange als Indicator Werte gaben, die mit 30% dem für $NaO.CH_2.CH_2.OH$ berechneten (27.4%) viel näher kamen als dem für $Na_2(OCH_2)_2$ verlangten (43.4%).

Während des Erhitzens der Ingredienzien (Ölbad 160°) zeigte die Reaktionsmasse fast konstant die Temperatur 80°, es fand also Alkoholabspaltung statt. Nachdem der Bodenkörper gegen Phenolphtalein neutral geworden war, wurde abfiltriert, das Bromnatrium in Wasser gelöst und titriert. Setzt man für das aus folgender Gleichung

$$\begin{matrix}CH_2-O-Na\\ \vert\\ CH_2-O-H\end{matrix} + \begin{matrix}Br-C\ (a, b)\\ \vert\\ C_2H_5O-CO\end{matrix} = NaBr + \begin{matrix}CH_2-O-C\ (a, b)\\ \vert\qquad\quad \vert\\ CH_2-O-CO\end{matrix} + C_2H_6O$$

berechnete Bromnatrium 100, so wurden an Umsetzungszahlen gefunden für

Propionyl ($a = H$; $a = CH_3$) . . .	83%	nach	2 Stdn.
Butyryl ($a = H$; $b = C_2H_5$) . . .	92 »	»	2 »
Isobutyryl ($a = b = CH_3$)	93 »	»	8½ »
Isovaleryl ($a = H$; $b = CH(CH_3)_2$) .	89 »	»	8¾ » .

Aus dem Filtrat wurde das Xylol im Vakuum auf dem Wasserbad abdestilliert und das hinterbleibende Öl zweimal der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Die analysenreinen Präparate waren dicke, ölartige Flüssigkeiten, die schwach gelb gefärbt waren, keinen besonders charakteristischen Geruch besaßen und im allgemeinen in Mengen von etwa 20% der theoretischen herausfraktioniert werden konnten.

A) α-Oxypropionsäure-äthylenester, Sdp. 119—120 bei 30 mm.

0.1621 g Sbst.: 0.3073 g CO_2, 0.1000 g H_2O.

$C_5H_8O_3$. Ber. C 51.72, H 6.90.

Gef. » 51.92, » 6.90.

B) α-Oxybuttersäure-äthylenester, Sdp. 104—106° bei 20 mm.

0.1124 g Sbst.: 0.2280 g CO_2, 0.0773 g H_2O.

$C_6H_{10}O_3$. Ber. C 55.40, H 7.70.

Gef. » 55.33, » 7.69.

C) α-Oxyisobuttersäure-äthylenester, Sdp. 105° bei 20 mm.

0.1258 g Sbst.: 0.2561 g CO_2, 0.0840 g H_2O.

$C_6H_{10}O_3$. Ber. C 55.40, H 7.70.

Gef. » 55.51, » 7.47.

D) α-Oxyisovaleriansäure-äthylenester, Sdp. 120—125° bei 17 mm.

0.1340 g Sbst.: 0.2865 g CO_2, 0.1009 g H_2O.

$C_7H_{12}O_3$. Ber. C 58.34, H 8.34.

Gef. » 58.33, » 8.42.

Die den reinen Fraktionen unmittelbar vorangehenden enthielten Spuren Brom. Das Zahlenverhältnis der oberhalb 100° im Vakuum bei 20—23 mm Druck aufgefangenen Anteile war bei der ersten Destillation das folgende:

	100—110°	110—120°	120—130°	130—140°	140—150°
A)	0.9	2.9	10.2 [1])	4.3	3.4
B)	1.3	7.9	5.9	4.4	1.3
C)	11.2	6.7	0.4	0.3	0.1
D)	4.0	5.7	3.7	2.9	1.6

	150—160°	160—170°	Rückstand
A)	2.7	—	22.0
B)	1.4	6.8	22.7
C)	8.9	—	8.8
D)	4.2 [2])	7.4 [2])	20.3

Deutlich ist ersichtlich, daß bei den beiden Isoestern (C und D) viel mehr Vorläufe auftreten, ein Verhältnis, das auch die im folgenden gegebenen Vergleichstabellen der Glycerinderivate erkennen lassen. In diesen Vorläufen sind außer den Ingredienzien (Glykol bezw. Glycerin und die nicht in Reaktion getretenen Bromfettsäure-

[1]) Nach jahrelangem Stehen hatten sich in dieser Fraktion farblose Prismen, Schmp. 189—190°, ausgeschieden. Zur Analyse reichten sie nicht.

[2]) Die nach Jahren ausgeschiedenen Krystalle, Schmelzintervall 150—180°, reichten nicht zur Analyse. Möglicherweise handelt es sich um Polymerisationen.

ester) nach anderweitigen Erfahrungen die Ester der Methacryl- und Dimethacrylsäure zu suchen:

$$\begin{matrix} CH_2-O-Na \\ \vdots \\ CH_2-OH \end{matrix} + \begin{matrix} BrC(CH_3)_2 \\ \vdots \\ CO-OC_2H_5 \end{matrix} = NaBr + \begin{matrix} CH_2-OH \\ \vdots \\ CH_2-OH \end{matrix} + \begin{matrix} C(CH_3)=CH_2 \\ \vdots \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix} .$$

Glycerinoxyessigsäurelacton (von Hrn. Kljarfeld dargestellt),

$$HO-CH_2-CH<\begin{matrix} CH_2-O \\ O-CO \end{matrix}>CH_2$$

$$\text{oder } HO-CH_2-CH<\begin{matrix} CH_2-O \\ O-CH_2 \end{matrix}>CO .$$

Mononatriumglycerat wurde aus Glycerin und Natriumäthylat hergestellt und im Vakuum bei 35 mm auf 170° zur Entfernung der letzten Reste Alkohol erhitzt. Die Titration des weißen, sehr hygroskopischen Pulvers mit Phenolphthalein als Indicator ergab einen Gehalt von 100 %.

50 g wurden allmählich mit 73 g Bromessigsäureäthylester versetzt, wobei stets eine heftige Reaktion eintrat. Die Temperatur stieg auf 40°; zuletzt wurde im Wasserbad bis zum Eintritt neutraler Reaktion gekocht. Nach Zusatz von 37.5 ccm Chloroform wurde filtriert. Rückstand 48.2 g (für Bromnatrium ber. 45 g). Der Chloroformrückstand (63 g) wurde rektifiziert (b = 9 mm).

11 g (— 100°): 1.6 g (100—110°): 2.0 g (110—120°): 0.9 g (120—130°): 22.0 g (130—212°). Rückstand: 15.0 g.

Die beiden ersten Fraktionen enthielten reichlich Brom, die dritte weniger, die beiden letzten nur noch Spuren. Es war also ein Teil des Bromesters nicht in Reaktion gegangen. Bei der Rektifikation wurden schließlich folgende Fraktionen, die nur noch ganz geringe Spuren von Brom enthielten, gewonnen: (b = 5 mm). 2.0 g (130—170°); 4.8 g (170—175°); 4.0 g (175—185°); 4.1 g (185—195°). — Das Siedeintervall 170—175° erwies sich konstant. Der Körper ist ein dickes, gelbliches Öl.

0.2322 g Sbst.: 0.4178 g CO_2, 0.1316 g H_2O.

$C_5H_8O_4$. Ber. C 45.45, H 6.06.
Gef. » 45.25, » 6.55.

Auch aus Chloressigsäureäthylester kann der Körper gewonnen werden. Rein wird er aber erst erhalten, wenn man aus den Fraktionen das in ihnen enthaltene Glycerin durch Fällen mit Chloroform entfernt. Eine bei 18 mm zwischen 180—190° aufgefangene Fraktion besaß den Sdp. 183—185° und war analysenrein.

0.1851 g Sbst.: 0.3059 g CO_2, 0.1117 g H_2O. — 0.2095 g Sbst.: 0.3497 g CO_2, 0.1250 g H_2O.

$C_5H_8O_4$. Ber. C 45.45, H 6.06.
Gef. » 45.07, 45.61, » 6.70, 6.63.

Glycerin-α-oxypropionsäurelacton,

$$HO-CH_2-CH{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-O}{O-CO}}{>}CH-CH_3 \ (?).$$

Die von Hrn. Chasan wie oben durchgeführte Umsetzung von Mononatriumglycerat mit α-Brompropionsäureäthylester (190 g) war nach anderthalbstündigem Erwärmen im Wasserbad vollendet. Der Chloroformrückstand ergab bei der zweiten Rektifikation folgendes Bild: (b = 10 mm).

21 g (150—165°); 13 g (165—180°); 13.5 g (180—190°); 9 g (190—200°); 4.5 g (200—210°); 10 g (210—225°). In der ersten Fraktion erschienen nach kurzer Zeit Krystalle: Blättchen, in Äther schwer löslich, Schmp. 112°. Auch bei den Rektifikationen zeigten sich in den Vorlaufsfraktionen bei 170° (b = 13 mm) Krystalle, die sich aber bald im Öl wieder auflösten. Vielleicht lag hier Lactid vor (Schmp. 124.5°, Sdp. 255° bei 757 mm). Durch nochmalige fraktionierte Destillation gelang es, die bromhaltigen Vorläufe (—190°) von den bromfreien, höchstsiedenden Anteilen zu trennen. Die Mittelfraktionen von 190—210° (b = 13 mm) enthielten noch Spuren von Brom. Als analysenrein erwies sich die Fraktion 200—210°, von der 7.5 g erhalten wurden, außerdem wurden erhalten 3.5 g (200—220°) und 3.5 g (220—230°)

0.3247 g Sbst.: 0.5892 g CO_2, 0.2102 g H_2O. — 0.2702 g Sbst.: 0.4859 g CO_2, 0.1740 g H_2O.

$C_6H_{10}O_4$. Ber. C 49.32, H 6.85.
Gef. » 49.50, 49.05, » 7.19, 7.16.

Das Lacton ist in Schwefelkohlenstoff sowohl in der Kälte, als in der Hitze unlöslich, ferner in kaltem Ligroin schwer löslich. Die übrigen organischen Solventien mischen sich damit.

Glycerin-α-oxybuttersäurelacton,

$$HO-CH_2-CH{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-O}{O-CO}}{>}CH-C_2H_5 \ (?).$$

Darstellung und Eigenschaften entsprechen den im vorstehenden geschilderten. Analysenrein erschien die Fraktion 200—215° bei 10 mm.

0.2190 g Sbst.: 0.4223 g CO_2, 0.1495 g H_2O.

$C_7H_{12}O_4$. Ber. C 52.50, H 7.50.
Gef. » 52.59, » 7.58.

Glycerin-α-oxyisobuttersäurelacton,

$$HO-CH_2-CH{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-O}{O-CO}}{>}C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}} \ (?)$$

Verschiedentliche Versuche führten nicht zu einer analysenreinen Fraktion. Die besten Zahlen (C 50.7, H 7.5 statt 52.5 und 7.5) ergab ein nach mehrfacher Destillation (b = 8 mm) von 185—195° aufgefangener Anteil. Aus dem Vorlauf konnte Bromisobuttersäureäthylester (Ber. Br 41.0. Gef. Br 41.0)

isoliert werden. Über das Verhältnis der Zwischenfraktion geben die unten folgenden Tabellen Aufschluß.

Das Glycerin-α-oxyisovaleriansäurelacton wurde gleichfalls nicht analysenrein gewonnen. Aus den folgenden Verhältniszahlen, den Analysenwerten der reziproken Fraktionen, ist aber zu ersehen, daß die beiden zuletzt genannten Lactone sich bilden.

Hr. Budrewicz führte die vergleichende quantitative Untersuchung durch. Je 50 g Mononatriumglycerat wurden mit 80 g α-Brompropion-, 86 g α-Brombutter- und α-Bromisobutter- und 92 g α-Bromisovaleriansäureester bis zu neutraler Reaktion des Bodenkörpers im Ölbad am Kühler erhitzt. Die Dampftemperatur blieb 80°, obwohl das Ölbad bis 160° erhitzt wurde. Es spaltete sich also Alkohol ab. Die Berechnung der Umsetzung und der Ausbeuten erfolgte auf Grund folgender Gleichung:

$$C_3H_5(OH)_2(ONa) + Br.C(a, b).CO.OC_2H_5$$

$$= NaBr + C_3H_5(OH){<}\begin{matrix}O-C(a, b)\\O-CO\end{matrix} + C_2H_6O\,.$$

Hiernach waren bei vollständiger Umsetzung 45 g Bromnatrium zu erwarten. Die Salzmasse wurde mittels Chloroform vom Lacton getrennt, getrocknet, gewogen, ein aliquoter Teil in Wasser gelöst und nach Volhard titriert. Hieraus ergaben sich die Gramme Natriumbromid und die Umsetzungsprozente. Die berechneten Lacton-Gramme beziehen sich auf 100 % Umsetzung, die Differenz rührt davon her, daß ein Teil des Natriumglycerats verseifend gewirkt hatte, folglich Bromfettsäureester übrig blieb, der sich durch den Geruch der Vorläufe, sowie durch den Bromgehalt fast aller Fraktionen kenntlich machte und teilweise mit den Chloroformdämpfen flüchtig war.

	Salz g	NaBr g	Proz. Umsetzung	Vorlauf 80—100°	Rückstand (Lacton)	Lacton berechnet
Propion . . .	47.3	42.2	93	13.5	80.0	64
Butter	43.0	40.8	89	6.1	87.0	70.6
Isobutter . . .	44.6	39.2	87	9.1	62.5	70.6
Isovaler . . .	41.0	37.0	82	11.3	100.0	76.3

Die Rektifikation der Rückstände bei 20 mm ergab folgendes Bild:

	Vorlauf -100°	100-110°	110-120°	120-130°	130-140°	140-150°	150-160°	160-170°	170-180°	180-190°	190-200°	200-203°	Rückstand
Propion	33.4	0.3	0.4	0.4	1.6	4.7	1.3	1.9	2.1	**11.0**	**5.1**	**6.0**	11.3
Butter	42.9	1.5	1.4	1.4	1.6	3.0	0.6	2.9	4.0	**23.0**	—	—	4.7
Isobutter	29.1	0.6	1.8	0.8	1.2	1.0	1.5	2.3	**4.0**	**8.0**	—	—	11.2
Isovaler	38.3	3.0	0.3	0.4	0.7	2.0	2.2	1.5	**1.7**	**3.6**	**14.0**	**16.2**	16.1

Bei einer Wiederholung des Versuchs betrugen die den fettgedruckten Fraktionsmengen entsprechenden Anteile bei Propion 22 g (gegen 21.1 oben), Butter 24.2 (gegen 23.0), Isobutter 20.0 (gegen 12), Isovaler 34.4 (gegen

35.5 g). Es ist also nur bei Isobutter eine größere Differenz. Die weitere Rektifikation der vereinigten Anteile ergab bei 16—18 mm Fraktionsbilder, die auf das Vorhandensein von Bromfettsäureestern deuteten:

	g	– 115°	115–155°	155–160°	160–165°	165–170°	170–175°	175–180°	180–185°	185–195°	195–230°	Rückstand
Propion .	39.2	3.1	2.3	1.6	3.9	4.6	5.9	**9.9**	1.7	2.5	—	1.2
Butter . .	45.5	2.0	3.4	3.8	3.0	3.8	4.7	**7.7**	5.5	2.6	6.2	1.2
Isobutter .	31.0	3.1	5.7	4.8	5.3	4.1	**7.1**	—	—	—	—	0.2
Isovaler .	69	9.2	27.3	5.9	4.3	**9.0**	3.4	2.6	—	—	—	4.0

Die Analysen der fettgedruckten Fraktionen ergaben Werte, die von der Formel der Lactone um 2—3 % abwichen. Der Bromgehalt war gering; er betrug bei Propion 0.5, bei Butter 0.4 %, bei Isobutter und Isovaler nur Spuren. Dagegen ließ sich beim Behandeln mit Äther noch Glycerin in den Fraktionen in geringer Menge als unlöslich nachweisen. Dieses siedet bei 16 mm bei 182° und verlangt 39.1 % Kohlenstoff und 8.7 % Wasserstoff. Die Anwesenheit von Glycerin erklärt sowohl die Analysendifferenzen als auch die Differenzen in den Siedeintervallen gegenüber den oben beschriebenen reinen Körpern.

Glycerinoxypropiolacton, Fraktion 175—180° bei 18 mm.

0.1764 g Sbst.: 0.3034 g CO_2, 0.1176 g H_2O.

$C_6H_{10}O_4$. Ber. C 49.32, H 6.85.
Gef. » 47.06, » 7.41.

Glycerinoxybutyrolacton, Fraktion 175—180° bei 17 mm.

0.1660 g Sbst.: 0.3006 g CO_2, 0.1124 g H_2O.

$C_7H_{12}O_4$. Ber. C 52.50, H 7.50.
Gef. » 49.38, » 7.52.

Glycerinoxyisobutyrolacton, Fraktion 170—175° bei 18 mm.

0.1642 g Sbst.: 0.3024 g CO_2, 0.1178 g H_2O.

$C_7H_{12}O_4$. Ber. C 52.50, H 7.50.
Gef. » 50.22, » 7.97.

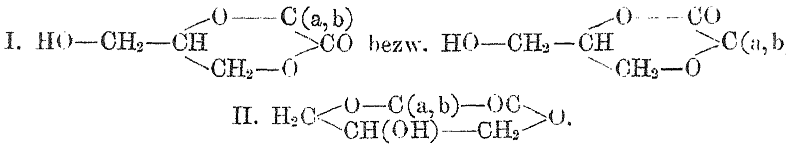
Glycerinoxyisovalerolacton, Fraktion 165—170° bei 16 mm.

0.2076 g Sbst.: 0.3024 g CO_2, 0.1522 g H_2O.

$C_8H_{14}O_4$. Ber. C 55.17, H 8.04.
Gef. » 53.13, » 8.14.

Aus dem Vergleiche der obigen Tabellenzahlen mit den analog für die Gykolderivate gewonnenen geht eine große Übereinstimmung zwischen Glykol und Glycerin hervor. Insbesondere verdient noch hervorgehoben zu werden, daß von dem letzteren Alkohol bei allen vier Bromfettsäureestern je eine dem Lacton entsprechende Hauptfraktion gewonnen wurde. Unentschieden bleibt die Frage, ob sie

einheitlich waren, oder ob Gemische der theoretisch möglichen beiden strukturisomeren Formen der sechs- (I) und der siebengliedrigen (II) Ringsysteme vorlagen:



377. H. Rupe, S. Pfeiffer und J. Splittgerber: Über Kondensationen mit Citronellal.

[2. Mitteilung.]

(Eingegangen am 27. Mai 1907.

I. Über Citronelliden-essigsäure von S. Pfeiffer.

Vor einiger Zeit haben Rupe und Lotz[1]) die Citronelliden-essigsäure beschrieben; sie war dargestellt worden durch Kondensation von Citronellal mit Malonsäure bei Gegenwart von Pyridin. Die Reaktion verlief nach der Gleichung: $C_{10}H_{18}O + CH_2<^{COOH}_{COOH}$

$$= H_2O + CO_2 + \frac{CH_3}{CH_3}\!>C.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{CH_3}{\overset{CH_2.CH:CH.COOH}{CH}}$$

schon bei der Temperatur des Wasserbades; die Ausbeute betrug etwa 70—80 % der Theorie. Die Säure war flüssig und kochte unter 14 mm bei 175.5—177.5°. Hr. Prof. Knövenagel hatte später die große Freundlichkeit, uns mitzuteilen, die Citronelliden-essigsäure sei auch in seinem Laboratorium schon dargestellt worden von seinem Schüler Colmar Grünhagen[2]) durch Kondensation von Malonsäure und Citronellal mit Piperidin. Sie habe aber andere Eigenschaften als die unsere, sie sei fest und schmelze bei 51—52°. Nachdem wir von Hrn. Knövenagel ein Exemplar der Dissertation Grünhagens erhalten hatten, überzeugten wir uns von der Richtigkeit der Angaben über die Säure; da nun unsere Säure genau stimmende Analysenzahlen ergeben hatte (es ist von Rupe und Lotz auch ein Methylester dargestellt und analysiert worden), so mußte diese letztere aus einem Gemisch von isomeren Säuren bestehen. Denn schon damals

[1]) Rupe und Lotz, diese Berichte **36**, 2796 [1903].

[2]) Colmar Grünhagen, Dissertation 1898.

war uns aufgefallen, daß es nicht leicht war, aus dem Rohprodukt durch fraktionierte Destillation einen konstant innerhalb eines kleinen Intervalles siedenden Teil zu isolieren, darum konnte der Siedepunkt nur auf 2 Grade genau angegeben werden.

Rupe, Ronus und Lotz[1]) fanden vor einigen Jahren, daß bei der Einwirkung von tertiären Basen auf die Ester α-bromierter Säuren unter Abspaltung von Bromwasserstoff nicht nur $\alpha\beta$-ungesättigte Säuren entstehen, sondern daß die doppelte Bindung zu einem nicht unerheblichen Teile auch in die Stellung $\beta\gamma$ weiter zurückgeschoben wird. Obwohl nun bei der Darstellung der Citronelliden-essigsäure nach unserer Weise die Temperatur von 100° nicht überschritten wurde, so schien doch die wahrscheinlichste Annahme die zu sein, daß auch durch Pyridin schon bei Wasserbadtemperatur die doppelte Bindung teilweise eine Verschiebung erlitten habe, und zwar in die $\beta\gamma$-Stellung, so daß in unserer Säure eine Gemisch von einer $\alpha\beta$- mit einer $\beta\gamma$-ungesättigten Säure vorgelegen hatte. Diese Annahme erwies sich denn auch als ganz richtig; es gelang, nach der schönen Methode von Fittig[2]) zu zeigen, daß in der Säure von Rupe und Lotz eine Säure mit einer doppelten Bindung in der $\beta\gamma$-Stellung enthalten war, da man durch Behandlung mit Schwefelsäure ein Lacton gewinnen konnte. Es geht aus all' dem hervor, daß die Verschiebung der Doppelbindung unter dem Einflusse von Pyridin oder anderer derartiger tertiärer Basen ungemein leicht erfolgt, so daß man vorsichtig sein muß bei der Bestimmung der Konstitution von ungesättigten Säuren, welche durch Kondensation von Aldehyden mit Säuren unter dem Einflusse von Pyridin dargestellt worden sind.

Die Gewinnung des Lactons der $\beta\gamma$-ungesättigten Citronelliden-essigsäure war nicht ganz leicht, weil das Säuregemisch durch Schwefelsäure sehr stark angegriffen wird, so daß das Lacton in nur kleiner Ausbeute erhalten wurde. Schon in der ersten Mitteilung wurde angegeben, daß die Säure durch Schwefelsäure anscheinend in eine höher siedende Substanz verwandelt wird, ohne daß es gelang diesen Körper rein zu erhalten.

$$\text{Lacton, } \begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{CH_3}{CH}.\underbrace{CH.CH_2.CH_2.CO}_{\text{-----}O\text{-----}} .$$

Je 10 g Citronelliden-essigsäure, dargestellt nach Rupe und Lotz, wurden mit 60 ccm eines Gemisches gleicher Teile Schwefelsäure, spez. Gew. 1.84, und Wasser am Rückflußkühler erwärmt bis zu dem Punkte, wo die Säure eben zu sieden anfing, und dann unter gutem Umschütteln 5 Minuten lang bei dieser Temperatur ge-

[1]) Rupe, Ronus und Lotz, diese Berichte **35**, 4265 [1902].

[2]) Fittig, Ann. d. Chem. **283**, 51 [1894].

halten. Nach dem Erkalten verdünnte man mit dem doppelten Volumen Wasser und kochte 10 Minuten am Rückflußkühler. Das durch Ausäthern der erkalteten Flüssigkeit gewonnene Gemenge von Lacton und Säure wurde nach Entfernung des Äthers zweimal in derselben Weise mit Schwefelsäure behandelt: die schließlich erhaltene ätherische Lösung wurde mit Sodalösung 3—4 Stunden kräftig durchgeschüttelt, um unveränderte Säure vom Lacton zu trennen. Das nach dem Verjagen des Äthers zurückbleibende rohe Lacton wurde behufs Reinigung in das Calciumsalz der Oxysäure verwandelt durch Kochen mit Kalkwasser. Das durch Eindampfen der wäßrigen, durch Kohlensäure von überschüssigem Kalk befreiten Lösung im Vakuum über Schwefelsäure erhaltene Salz ist amorph.

0.3340 g Sbst.: 0.0444 g CaO. — 0.2666 g Sbst.: 0.0340 g CaO. — 0.5369 g Sbst.: 0.0671 g CaO.

$C_{24}H_{42}O_6Ca$. Ber. Ca 9.22. Gef. 9.50, 9.11, 8.93.

Das aus dem Calciumsalz in Freiheit gesetzte Lacton siedete nach mehrmaligem Fraktionieren unter vermindertem Drucke bei 161—163° unter 13 mm.

0.1125 g Sbst.: 0.3032 g CO_2, 0.1052 g H_2O. — 0.0999 g Sbst.: 0.2695 g CO_2, 0.0940 g H_2O,

$C_{12}H_{20}O_2$. Ber. C 73.46, H 10.20.
Gef. » 73.50, 73.57, » 10.39, 10.45.

Das Lacton bildet eine dickliche, zähe Flüssigkeit von eigentümlichem, unangenehmem, schwer zu beschreibendem Geruche. Es ist in Wasser schwer löslich und löst sich nur sehr langsam in kochender Sodalösung oder in Natronlauge.

II. Über einen sekundären Alkohol und ein Keton aus Citronellal von J. Splittgerber.

Die früheren Unsersuchungen von Rupe und Lotz über Kondensationsprodukte des Citronellals waren hauptsächlich ausgeführt worden, um in diesen Körpern den Einfluß der Doppelbindung auf das Drehungsvermögen zu beobachten. Um diese Versuche fortzusetzen, sind durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Citronellal ein sekundärer Alkohol, aus diesem ein Glykol und ein Keton dargestellt worden.

2.6-Dimethylnonen-(1)-ol-(8),

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_2}\!\!>C.CH_2.CH_2.CH_2.\overset{CH_3}{CH}.CH_2.\overset{OH}{CH}.CH_3.$$

In eine Lösung von Methylmagnesiumjodid (100 g Äther, 58 g CH_3J, 12 g Mg) wurden unter guter Kühlung 60 g Citronellal eingetropft. Das Reaktionsprodukt wurde wie üblich isoliert.

Der Alkohol siedet unter 10 mm Druck bei 104—105°. Farblose Flüssigkeit von angenehmem Rosengeruch und bitterem Geschmack. Ausbeute: 50 g.

0.1156 g Sbst.: 0.3286 g CO_2, 0.1350 g H_2O.

$C_{11}H_{22}O$. Ber. C 77.55, H 13.04.
Gef. » 77.51, » 13.06.

$d_4^{20} = 0.8578$. $\alpha_D^{20} = +0.471^0$. $l = 1$ dm. $[\alpha]_D^{20} = +0.55^0$.

Das benutzte Citronellal zeigte: $[\alpha]_D^{20} = +12.3^0$. Der starke Rückgang der Drehung ist einerseits durch die Aufhebung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung, andererseits durch das Auftreten eines neuen asymmetrischen Kohlenstoffatoms zu erklären.

Essigsäureester. Entsteht bei mehrstündigem Kochen des Alkohols mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid.

0.1814 g Sbst.: 0.4880 g CO_2, 0.1848 g H_2O.

$C_{13}H_{24}O_2$. Ber. C 73.51, H 11.41.
Gef. » 73.36, » 11.40.

Farbloses, leicht bewegliches Öl von schwachem Geruch nach Geranylacetat. Sdp. 118—119° unter 14 mm Druck.

Versuche, aus diesem Alkohol eine cyclische Verbindung darzustellen, blieben erfolglos.

Glykol: 2.6-Dimethylnonandiol-(2.8),

$$\begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!\underset{\displaystyle OH}{C}.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{CH}.CH_2.\underset{\displaystyle OH}{CH}.CH_3.$$

Kocht man den Alkohol 5—6 Stunden lang mit dem gleichen Gewichte 10-prozentiger Schwefelsäure und soviel Äthylalkohol, daß alles gelöst bleibt, so erhält man bei der Verarbeitung des Reaktionsproduktes neben etwas unverändertem Ausgangsmaterial ein unter 14 mm bei 144—145° siedendes Glykol.

0.1712 g Sbst.: 0.4400 g CO_2, 0.1931 g H_2O.

$C_{11}H_{24}O_2$. Ber. C 70.13, H 12.86.
Gef. » 70.09, » 12.62.

Farbloses, zähflüssiges, in Wasser ziemlich leicht lösliches, geruchloses Öl von sehr bitterem Geschmack, aus der wäßrigen Lösung mit Salzen auszuscheiden.

Daß das neue Hydroxyl sich an das C-Atom 2 anlagerte, darüber kann kein Zweifel bestehen nach den Ergebnissen der neueren Arbeiten[1]) über die unter der Einwirkung von Schwefelsäure erfolgende Addition von Wasser an solche Körper.

---

[1]) z. B. Rupe und Schlochoff, diese Berichte 38, 1719 [1905].

Keton: 2.6-Dimethyl-nonen-(1)-on-(8),

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\! C.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{CH}.CH_2.CO.CH_3 .$$

Eine Lösung von 40 g Kaliumbichromat und 30 g Schwefelsäure in 70 g Wasser wurde mit 10 g des Dimethylnonenalkohols aufangs auf 30°, dann auf 50° und schließlich etwa 6 Stunden auf 80° erwärmt unter häufigem starken Schütteln. Dann wurde nach dem Verdünnen mit Wasser ausgeäthert und mit Soda gewaschen. Bei der fraktionierten Destillation wurde neben Spuren von unverändertem Alkohol das Keton als ein unter 12 mm bei 93—94° siedendes Öl erhalten. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem, an den des Rautenöls lebhaft erinnerndem Geruche.

0.1578 g Sbst.: 0.4556 g CO_2, 0.1760 g H_2O.

$C_{11}H_{20}O$. Ber. C 78.52, H 11.98.
Gef. » 78.73, » 11.84.

$d^{20} = 0.8650$. $\alpha_D^{20} = +5.10^0$. $l = 1$ dm. $[\alpha]_D^{20} = +5.89$.

$n^{20} = 1.4496$. Gef. $\mathfrak{M}$ 52.21. Ber. $\mathfrak{M}$ 52.60 mit 1 $|\overline{=}$,

Das Keton hat also eine 10-mal größere spezifische Drehung als der Alkohol: einer der asymmetrischen Komplexe in letzterem verschwand, dafür entstand eine C:O-Bindung.

Semicarbazon. Semicarbazidsalz, Kaliumacetat, Alkohol. Weiße, glänzende Blättchen, leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol, schwer in Wasser. Schmp. 82—83° nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol.

0.1290 g Sbst.: 21.7 ccm N (19°, 738 mm).

$C_{12}H_{23}N_3O$. Ber. N 18.69, Gef. N 18.76.

Oxim. Dargestellt mit Hydroxylaminsalz und Soda in Alkohol. Nach dem Verdünnen mit Wasser schied sich ein Öl aus, das ausgeäthert wurde. Das Oxim ist ein farb- und geruchloses Öl; es siedet unter 11 mm Druck bei 133—134°.

0.1489 g Sbst.: 10.5 ccm N (18°, 737 mm).

$C_{11}H_{21}NO$. Ber. N 7.66. Gef. N 7.84.

Das Keton wird weder durch Kochen mit 20-prozentiger Schwefelsäure und Alkohol, noch mit Essigsäureanhydrid verändert.

378. A. Gutmann: Über die Einwirkung von Natriumarsenit auf Natriumäthylthiosulfat.

(Eingegangen am 17. Mai 1907.)

Bei der Einwirkung von Natriumarsenit auf Natriumthiosulfat wird, wie R. F. Weinland und der Verfasser dieses früher[1]) gefunden haben, dem Natriumthiosulfat 1 Atom Schwefel entrissen, wobei es in Sulfit übergeht, während sich aus dem Arsenit Natriummonosulfoxyarsenat bildet nach:

$$S_2O_3Na_2 + AsO_3Na_3 = SO_3Na_2 + AsSO_3Na_3.$$

Es wäre nun zu erwarten gewesen, daß die Einwirkung von Natriumarsenit auf Natriumäthylthiosulfat, welches nach seinem Entdecker das Buntesche Salz[2]) genannt wird, in analoger Weise verlaufen würde, daß sich also einerseits Natriummonosulfoxyarsenat und andererseits Natriumäthylsulfonat, $SO_2(ONa)C_2H_5$, oder Natriumäthylsulfit, $SO_2(Na)OC_2H_5$, resp. dessen Zersetzungsprodukte Natriumsulfit und Äthylalkohol bilden würde nach der Gleichung:

$$S_2O_3NaC_2H_5 + AsO_3Na_3 = SO_3NaC_2H_5 + AsSO_3Na_3.$$

Es zeigte sich aber, daß die Reaktion nicht in dieser Weise verläuft; denn es trat bald ein starker Geruch nach Thioalkylverbindungen auf. Unter diesen Umständen konnte aber der Verlauf der Reaktion zwischen Bunte-Salz und Arsenit noch nach 3 Möglichkeiten vor sich gehen.

Als nächstliegende hätte Natriumäthylthiosulfat bei Gegenwart von Lauge glatt, ohne weiter auf Arsenit einzuwirken, verseift werden können nach

$$S_2O_3NaC_2H_5 + NaOH = SO_4Na_2 + C_2H_5.SH$$
$$\text{oder } S_2O_3H_2 = SO_3 + H_2S;$$

denn in saurer Lösung zerfällt Natriumäthylthiosulfat, wie Bunte[3]) bereits gezeigt hat, im Sinne der obigen Gleichung.

Es konnte wohl Mercaptan durch den Geruch als auch als Quecksilbermercaptid nachgewiesen werden, aber es war keine Spur von Sulfat gebildet worden.

Es bleiben somit nur noch 2 Möglichkeiten übrig, deren Endprodukte sich qualitativ nur wenig von einander unterscheiden:

---

[1]) Ztschr. für anorgan. Chem. **17**, 409 [1898].

[2]) Diese Berichte **7**, 646 [1874].

[3]) loc. cit.

$$2\,S_2O_3NaC_2H_5 + 2\,NaOH + AsO_3Na_3 = 2\,SO_3Na_2 + C_2H_5S_2C_2H_5 + AsO_4Na_3 + H_2O$$

$$\text{oder } 2\,S_2O_3H_2 = 2\,SO_2 + S_2H_2 + O + OH_2$$

$$\text{und } 2\,S_2O_3NaC_2H_5 + 2\,NaOH + 2\,AsO_3Na_3 = 2\,SO_3Na_2 + 2\,C_2H_5.SH + 2\,AsO_4Na_3$$

$$\text{oder } 2\,S_2O_3H_2 = 2\,SO_2 + 2\,SH_2 + 2\,O.$$

Erst durch eine teilweise quantitative Bestimmung der entstandenen Produkte zeigte sich, daß die Reaktion nach der letzten Gleichung verläuft, es entstehen als Endprodukte: Sulfit, Äthylmercaptan und tertiäres Natriumarsenat.

Daß bei der Einwirkung von Arsenit auf Natriumäthylthiosulfat neben Mercaptan und Sulfit Arsenat entsteht, ist sehr bemerkenswert.

Diese Sauerstoffabgabe von Natriumäthylthiosulfat unter Anlagerung an Arsenit erinnert an den Zerfall von Hydroperoxyd resp. Verbindungen, welche Sauerstoff in hydroperoxydartiger Verbindung enthalten, wie Persulfat[1]), Tetrathionat[2]) und Trithionat[3]) mit Arsenit.

Experimenteller Teil.

I. Qualitativer Nachweis der bei der Einwirkung von Natriumäthylthiosulfat auf Arsenit entstehenden Stoffe: Sulfit, Mercaptan und Arsenat.

Gießt man eine Lösung von 3.7 g $S_2O_3NaC_2H_5.1\,H_2O$ in etwa 5.0 g Wasser in eine Auflösung von 3.0 g As_2O_3 in etwa 36.0 g 15-prozentiger Natronlauge, so entsteht unter merklicher Selbsterwärmung eine stark milchig weiße Trübung, welche unter dem Mikroskop sich als aus feinen Öltröpfchen bestehend erweist; zu gleicher Zeit tritt ein starker Geruch nach Thioalkylverbindungen auf. Zur Vollendung der Reaktion erhitzt man die Mischung in einem geräumigen, verschlossenen, dickwandigen Kolben noch längere Zeit unter häufigem Umschütteln im kochenden Wasserbade. Sobald die milchige Trübung vollständig verschwunden ist, läßt man die Lösung erkalten. Meist erstarrt dann das Ganze zu einem festen Brei feiner, glänzender Nadeln, welche die Reaktionen von Arsenat geben (Magnesia-Mischung fällt den bekannten Niederschlag, der sich in Essig-

[1]) Dissertation A. Gutmann, München 1897: »Über den Abbau der Thiosulfate zu Sulfiten durch reduzierende Salze in alkalischer Lösung.« Grützner, Arch. d. Pharm. **237**, 860 [1899].

[2]) Diese Berichte **38**, 1728 [1905]. [3]) Diese Berichte **38**, 3277 [1905].

säure auch beim Erwärmen ohne Trübung löst: Abwesenheit von Natriummonosulfoxyarsenat).

Das stark alkalische Filtrat wird mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und durch Eindampfen konzentriert; die dabei entweichenden Dämpfe werden in Alkohol, in dem sich zerriebenes Quecksilberoxyd befindet, eingeleitet, worin sie sich fast geruchlos auflösen. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Erkalten große, silberglänzende Blätter von Quecksilbermercaptid aus, welche, zweimal umkrystallisiert, einen Schmelzpunkt von 77—77.3° (korrigiert) zeigten. In dem Lehrbuche von Richter, organische Chemie, ist als Schmelzpunkt für $Hg(C_2H_5S)_2$ 86° angegeben. R. Otto (diese Berichte **15**, 121 [1882]) fand indessen gleichfalls den Schmelzpunkt für $Hg(C_2H_5S)_2$ zu 76—77°.

In der Mutterlauge vom Destillationsrückstand schieden sich bei weiterem Konzentrieren neben feinen Nadeln von tertiärem Natriumarsenat große, wasserhelle Krystalle, welche die Reaktion von Sulfit gaben, ab.

Säuert man einen Teil der ursprünglichen Reaktionsflüssigkeit mit Salzsäure an und erwärmt, so scheidet sich kein gelbes Schwefelarsen ab, Abwesenheit von Sulfarsenat. Fügt man zu einem anderen Teile der ursprünglichen, mit Wasser verdünnten Lösung kalt Salzsäure und Bariumchloridlösung, so erhält man keinen Niederschlag. Es ist somit kein Sulfat gebildet worden.

II. Quantitative Bestimmung des gebildeten Sulfits, Mercaptans und Arsenats.

1.8222 g $S_2O_3Na(C_2H_5).1H_2O$ (= 1/100 Mol.) wurden mit genau 1.485 g As_2O_3 (= 1.5 1/100 Mol. AsO_3Na_3) in alkalischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt usw. Bei der Destillation usw. erhielt ich 1.4 g Quecksilbermercaptid; berechnet sind für 1.8222 g Ester nach der Gleichung

$$S_2O_3NaC_2H_5 + AsO_3Na_3 + NaOH = SO_3Na_2 + C_2H_5.SH + AsO_4Na_3$$

1.61 g $Hg(C_2H_5S)_2$.

Den Destillationsrückstand brachte ich auf 200 ccm und bestimmte in je 20 ccm in natriumbicarbonathaltiger Lösung die unverbrauchte arsenige Säure und die gebildete Schwefligesäure mit 1/10-*n*. Jodlösung. Ich verbrauchte 1. 30.3 ccm, 2. 30.4 ccm, 3. 30.3 ccm; demnach für das ganze Volumen (= 1/100 Mol. Ester) rund 303 ccm 1/10-*n*. Jodlösung.

1/100 Mol. Ester liefert nach obiger Gleichung 1/100 Mol. Sulfit, welches 200 ccm 1/10-*n*. Jodlösung verbraucht. Ich hatte aber einen Überschuß von arseniger Säure angewendet und zwar 1/2 1/100 Mol. AsO_3Na_3; dieses 1/200 Mol. arseniger Säure bedarf 100 ccm 1/10-*n*. Jodlösung. Hiernach hätte ich 300 ccm 1/10-*n*. Jod verbrauchen müssen.

Die Übereinstimmung ist genügend.

Endlich erhielt ich bei Anwendung von 3.64 g Natriumäthylthiosulfat rund 6.0 g Natriumarsenat, $AsO_4Na_3.12H_2O$, wobei aber noch ein Rest davon in der Mutterlauge verblieb. Nach obiger Gleichung hätte ich aus 3.64 g Natriumäthylthiosulfat 8.5 g $AsO_4Na_3.12H_2O$ erhalten müssen.

Die Einwirkung von Natriumäthylthiosulfat auf Arsenit verläuft auch in konzentrierter Lösung bei weitem nicht so rasch als die Einwirkung von Natriumthiosulfat und Arsenit auf einander. Es bedarf längeren Erhitzens im kochenden Wasserbade, bis die milchigweiße Trübung verschwunden ist. Dies läßt auf die Bildung eines Zwischenproduktes, dessen Isolierung und Identifizierung mir bis jetzt allerdings nicht gelungen ist, schließen. Der Verlauf der Reaktion wäre dann vermutlich folgender: Es bilden sich zuerst das Natriumsalz des schwefligsauren Thioäthylesters und Arsenat nach:

$$SO_2(ONa)SC_2H_5 + AsO_3Na_3 = SO_2Na(SC_2H_5) + AsO_4Na_3.$$

Das Thioäthylnatriumsulfit — isomer mit äthylthiosulfonsaurem Natrium (Spring, diese Berichte **7**, 1162 [1874]), $SO_2(SNa)C_2H_5$ — wird dann durch die überschüssige Natronlauge verseift nach:

$$SO_2Na(SC_2H_5) + NaOH = SO_3Na_2 + C_2H_5.SH,$$

oder es bildet sich als Zwischenprodukt zuerst das hypothetische[1] $C_2H_5S.OH$ nach:

$$SO_2(ONa)SC_2H_5 + NaOH = SO_3Na_2 + C_2H_5S.OH,$$

und dieses zerfällt dann unter Abgabe seines Sauerstoffs an Arsenit unter Bildung von Äthylmercaptan und Arsenat nach:

$$C_2H_5S.OH + AsO_3Na_3 = C_2H_5.SH + AsO_4Na_3.$$

Dieses einstweilen noch hypothetische $C_2H_5S.OH$ verhält sich also wie Hydroperoxyd und möge deshalb Monoäthyl-thiohydroperoxyd genannt werden.

O.H ⋮ O.H	$O.C_2H_5$ ⋮ $O.C_2H_5$	O.H ⋮ $S.C_2H_5$	S.H ⋮ S.H.
Hydroperoxyd.	Diäthylperoxyd.	Monoäthylthiohydroperoxyd.	Hydropersulfid.

Es wurde ferner noch festgestellt, daß Natriumäthylthiosulfat entgegen dem Verhalten von Natriumthiosulfat

1. mit $^1/_{10}$-*n*. Jodlösung nicht reagiert,
2. kein Halogensilber zu Doppelsalz aufzulösen vermag,
3. blaue Cuprisalzlösung nicht entfärbt, also keine farblosen Cuprodoppelsalze bildet, und
4. die Hälfte seines Schwefels nicht an Cyankalium unter Bildung von Rhodankalium anlagert.

[1] E. Fromm (diese Berichte **39**, 3310 [1906]) nimmt bei seinen Versuchen über die Zersetzung der Benzylsulfinsäure zur Erklärung ein hypothetisches Benzylsulfhydroxyd, $C_6H_5.CH_2.S.OH$, an.

Anhang.

Im Jahre 1897 hatten R. F. Weinland[1]) und der Verfasser dieses die Beobachtung gemacht, daß bei der Einwirkung von Natriumstannit auf Natriumthiosulfat außer der Bildung von Sulfostannat, Stannat und Sulfit unter gewißen Umständen sich noch ungefähr $^1/_3$ des angewendeten Zinns als schwarzes Stannosulfid abscheidet, daß dabei aber auffälligerweise kein Sulfat entsteht. Zur Erklärung der Reaktion wurde deshalb angenommen, daß zunächst als Zwischenprodukt hypothetisches Sulfoxystannat entsteht, und daß dieses auf noch unverändertes Natriumstannit unter Bildung von Stannosulfid und Stannat einwirkt.

Das Stannosulfid wirkt dann seinerseits reduzierend auf das Thiosulfat unter Bildung von Sulfit und Stannisulfid, welch letzteres sich in vorhandenem Alkali zu Sulfostannat und Stannat löst.

Nachdem nun durch die Einwirkung von Natriumäthylthiosulfat auf Natriumarsenit der Zerfall von Thioschwefelsäure nach der Gleichung:

$$S_2O_3H_2 = SO_2 + SH_2 + O$$

festgestellt worden ist, so erhält man, wenn man diese Reaktion auf das Natriumthiosulfat und Natriumstannit in analoger Weise überträgt, ohne zu einem hypothetischen Zwischenprodukt, wie Sulfoxystannat, greifen zu müssen, eine vollständige Erklärung der Bildung von Stannosulfid, Stannat und Sulfit, ohne daß Sulfat entsteht nach der Gleichung:

$$2\,Sn(ONa)_2 + S_2O_3Na_2 + H_2O = SnS + SO_3Na_2 + SnO_3Na_2 + 2\,NaOH.$$

Dieser Verlauf der Reaktion zwischen Thiosulfat und Stannit ist ein weiterer Beweis für das tautomere Verhalten des Thiosulfats. Zu den beiden altbekannten Reaktionen des Thiosulfats:

$$S_2O_3H_2 = SO_2 + S + H_2O \text{ und}$$
$$S_2O_3H_2 = SO_3 + SH_2$$

tritt nunmehr als dritte neue hinzu:

$$S_2O_3H_2 = SO_2 + O + SH_2.$$

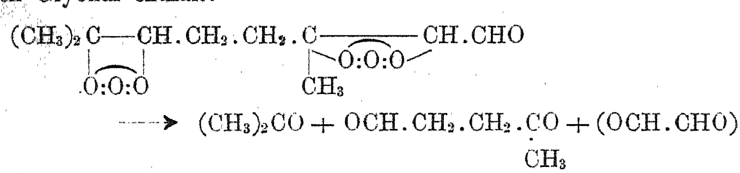
[1]) Ztschr. f. anorgan. Chem. **17**, 409.

379. C. Harries und Alfred Himmelmann: Zur Kenntnis des Citrals.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 31. Mai 1907.)

Gemeinschaftlich mit Langheld[1]) hat der eine von uns das technische Citral auf sein Verhalten gegen Ozon untersucht. Leitet man in den öligen Aldehyd ohne Lösungsmittel Ozon ein, so entsteht ein Sirup, der nach den Resultaten der Analyse durch Anlagerung von vier Atomen Sauerstoff an ein Mol. Citral entstanden zu sein scheint. Die Molekulargewichtsbestimmungen ergaben Werte, die eher auf das doppelte als auf das einfache Molekül hindeuteten. Bei der Zersetzung mit Wasser bildete sich neben Acetonsuperoxyd ein zersetzlicher Aldehyd, dessen genauere Charakterisierung nicht gelang. Bei der Wiederaufnahme dieser Untersuchungen wurde zunächst darauf Gewicht gelegt, das technische Citral nach der Vorschrift von Tiemann[2]) in Citral a und Citral b zu trennen und dann ozonisierten wir diesmal beide Modifikationen in Lösungsmitteln. Hierbei zeigte es sich, daß die Art des Lösungsmittels nicht ohne Einfluß auf die Zusammensetzung der resultierenden Ozonide ist. Bei Anwendung von Petroläther scheidet sich schon beim Einleiten des Ozons ein wasserklarer Sirup ab, der die Zusammensetzung des Langheldschen Ozonids $C_{10}H_{16}O_5$ besitzt; dagegen wird bei Benutzung von Tetrachlorkohlenstoff oder Eisessig als Lösungsmittel ein glasiges Produkt von der empirischen Formel $C_{10}H_{16}O_7$ gewonnen. In letzterem Falle ist also ein normales Diozonid durch Anlagerung von 2 Mol. Ozon an 1 Mol. Citral entstanden. Dies Diozonid verhält sich auch bei der Spaltung mit Wasser anders als das erste. Es zerfällt quantitativ in Aceton, Lävulinaldehyd bezw. Lävulinsäure und einen Sirup, der wahrscheinlich Glyoxal enthält:



Und zwar gewinnt man sowohl aus Citral a wie Citral b die gleichen Resultate. Darnach ist es wohl bewiesen, daß die von Tiemann als Modifikationen des Citrals bezeichneten beiden, leicht in

[1]) Ann. d. Chem. **343**, 351 [1906].

[2]) Diese Berichte **32**, 117 [1899]; **33**, 880 [1900].

einander überführbaren Aldehyde nicht im Verhältnis der Strukturisomerie zu einander stehen, ihre Verschiedenheit vielmehr auf stereochemische Lagerung des Moleküls, wie es Tiemann immer angenommen hat, zurückzuführen ist.

Bemerkenswert ist, daß bei der Spaltung der Diozonide kein Lävulinaldehyddiperoxyd wie beim Diozonid aus Kautschuk beobachtet werden konnte.

Experimenteller Teil.

Monozonide der Citrale a und b.

Die beiden Aldehyde wurden neben einander untersucht. Sie wurden in getrocknetem Petroläther, Sdp. 50—60°, aufgenommen und so lange mit ozonisiertem Sauerstoff behandelt, als sich aus der Lösung noch etwas abschied. Von den ausgefällten wasserklaren Sirupen wurde der darüber stehende Petroläther abgegossen. Diese Sirupe zeigen die Eigenschaften der Ozonide: sie sind in Essigester leicht, in Äther, Alkohol, Benzol weniger, in Petroläther schwer löslich. Man kann sie durch Aufnehmen in Essigester und Fällen mit Petroläther reinigen. Sie sind auch im vakuumgetrockneten Zustande ölig und wenig explosiv. Bei den Analysen dieser Präparate wurden ähnliche Resultate wie früher von Langheld gefunden, d. h. die Citrale haben ungefähr 4 Atome Sauerstoff aufgenommen.

Citral a. 0.1194 g Sbst.: 0.239 g CO_2, 0.0839 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_5$. Ber. C 55.6, H 7.4.
Gef. » 54.6, » 7.8.

Citral b. 0.1334 g Sbst.: 0.2693 g CO_2, 0.0897 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_5$. Ber. C 55.60, H 7.4.
Gef. » 55.06, » 7.5.

Die weitere Untersuchung hat es nun sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Monozonide $C_{10}H_{16}O_5$ keine einheitlichen Körper, sondern Gemische von normalen Monozoniden $C_{10}H_{16}O_4$ und normalen Diozoniden $C_{10}H_{16}O_7$ sind. Wären nämlich die Monozonide $C_{10}H_{16}O_5$ Peroxyde, nach der Formel

$$\underset{\underset{O:O:O}{|\quad\quad|}}{(CH_3)_2C\text{—}CH}.CH_2.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.CHO:O$$

oder

$$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}\overset{}{\text{———}}CH.CHO:O \quad (C \text{ und } CH \text{ über } O:O:O \text{ verbunden})$$

zusammengesetzt, wie wir es früher angenommen haben, so müßte nach dem Waschen mit Wasser und Natriumbicarbonat ein Sauerstoffatom herausgenommen werden und Ozonide der Formel $C_{10}H_{16}O_4$, also normale Monozonide, entstehen. Denn die Ozonidperoxyde verlieren hierbei ein Atom

Sauerstoff, wie in anderen Fällen gezeigt worden ist. Bei dieser Behandlung bleiben aber die Monozonide $C_{10}H_{16}O_5$ ganz unverändert, wie durch Analyse festgestellt werden konnte. Auch das Verhalten der Monozonide $C_{10}H_{16}O_5$ gegen Wasser beim Erwärmen spricht dafür, daß kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch vorliegt, in dem allerdings die normalen Monozonide $C_{10}H_{16}O_4$ überwiegen. Diese Körper sind nämlich ungesättigt, denn sie entfärben Brom in Eisessig. Durch Erwärmen mit Wasser werden sie leicht zerlegt. Die wäßrige Lösung zeigt starke Wasserstoffsuperoxydreaktion, reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte und liefert, mit Ammoniak und Essigsäure gekocht, die Pyrrolreaktion. Der Aldehyd, welcher die beiden letzteren Reaktionen anzeigt, ist der Lävulinaldehyd. Dies konnte dadurch nachgewiesen werden, daß die Reaktionsmasse mit Wasserdampf destilliert wurde. Hierbei schied sich aus dem Destillat beim Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin und etwas Salzsäure das bekannte Methylphenylpyridazin vom Schmp. 197° ab, indessen ist die Menge davon sehr gering; als Hauptprodukt entsteht ein anderer, schwer mit Wasserdampf flüchtiger Aldehyd, der sich nicht isolieren ließ. Außerdem wurde die Bildung von Acetonsuperoxyd beobachtet. Hieraus kann man entnehmen, daß vorwiegend das Ozonid

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C\text{—}CH.CH_2.CH_2.C:CH.CHO \\ \quad\;\; | \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\; | \\ \quad\;\; O:O:O \qquad\qquad\quad CH_3 \end{array}$$

entstanden ist. Das Auftreten des Lävulinaldehyds spricht für das Vorhandensein eines gesättigten Diozonids in dem Ausgangsmaterial.

Diozonide der beiden Citrale a und b. Leitet man in die Lösungen der beiden Aldehyde in gut getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff Ozon ein, so bemerkt man ebenfalls die Abscheidung von dicken, hellen Ölen, welche man ähnlich wie vorhin beschrieben isolieren und durch Aufnehmen in Essigester und Fällen mit Petroläther reinigen kann. Beim Trocknen im Vakuum werden diese Öle vollkommen fest und lassen sich zu Pulver zerreiben. Die Monozonide sind in Tetrakohlenstoff leicht, die Diozonide schwer löslich.

Citral a. 0.1076 g Sbst.: 0.1978 g CO_2, 0.0642 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_7$. Ber. C 48.4, H 6.4.
Gef. » 50.1, » 6.6.

Citral b. 0.1814 g Sbst.: 0.3232 g CO_2, 0.1078 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_7$. Ber. C 48.4, H 6.4.
Gef. » 48.5, » 6.6.

Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefriermethode im Raoult-Beckmannschen Apparat:

I. Eisessig 32.9 g, Sbst. 0.1697 g, Δ 0.09. — II. Benzol 21.185 g, Sbst. 0.1057 g, Δ 0.01.

Mol.-Gew. Ber. 248. Gef. I. 224, II. 253.

Die Diozonide zeigen im allgemeinen die gleichen Reaktionen wie die Monozonide, nur entfärben sie nicht mehr Brom; auch sie sind wenig explosiv. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler werden sie nach kurzer Zeit vollständig zerlegt. Die quantitative Untersuchung des Verlaufs dieser Spaltung ergab folgende Resultate: 10 g Diozonid wurden auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung erwärmt, dabei setzt sich im Rückflußkühler eine reichliche Menge Acetonsuperoxyd ab, die nur schätzungsweise bestimmt werden konnte, ca. 1 g. Darauf wurde die wäßrige Flüssigkeit zur Gewinnung des in ihr enthaltenen Acetons unter Verwendung eines Kolonnenaufsatzes vorsichtig destilliert. Hierbei ging bei 56—57° eine farblose Flüssigkeit über (1 g), die durch das Semicarbazon vom Schmp. 187° als reines Aceton charakterisiert wurde.

Der Lävulinaldehyd wurde darauf aus der Reaktionsmasse mit Wasserdampf abgeblasen; das Destillat ergab 2.7 g Methylphenylpyridazin vom Schmp. 197°; dies entspricht etwa 2 g Lävulinaldehyd, wenn man die Ausbeute von Pyridazin auf 80 % anrechnet.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der ölige Rückstand zur Trennung der Lävulinsäure und des Glyoxals mit Äther behandelt. Erstere geht in Lösung und verbleibt nach dem Verdampfen des Äthers als Öl zurück. Von demselben destillierten bei 130—150° unter 10 mm Druck 1.7 g, während 0.5 g als Rückstand gewogen wurden. Das Öl krystallisiert beim Abkühlen, schmilzt bei 33° und liefert ein Phenylhydrazon vom Schmp. 108°, es ist also reine Lävulinsäure. Der geringe Rückstand ist jedenfalls auch noch dieser Säure hinzuzurechnen. Im ganzen sind daher 2.2 g Lävulinsäure entsprechend 1.9 g Lävulinaldehyd gefunden worden.

Die Analyse hatte also folgendes Resultat:

10 g angewandte Sbst.:	Ber. 4.0 g Lävulinaldehyd,	2.3 g Aceton	
	Gef. 3.9 » »	ca. 2 » »	.

Der in Äther unlösliche Rückstand mußte das Glyoxal enthalten, er war aber zu gering, um dieses daraus zu isolieren. Auch bei einem in größerem Maßstabe angesetzten Versuch gelang es nicht, das Glyoxal genauer zu charakterisieren.

Wir sind augenblicklich damit beschäftigt, die anderen Glieder der aliphatischen Terpenkörper nach derselben Methode zu bearbeiten.

380. E. Vongerichten und O. Hübner: Über die Einwirkung von Halogen auf Morphinderivate.

[Mitteilung aus dem Techn.-chem. Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 3. Juni 1907.)

Die Einwirkung von Halogen auf Morphin resp. Kodein ist durchaus verschieden von derjenigen auf *α*- und *β*-Methylmorphimethin. Dagegen verhalten sich das Dihydro-*α*- und Dihydro-*β*-methylmorphimethin gegen Brom genau wie Morphin. Morphin resp. Kodein liefern, wie längst bekannt, beim Bromieren Substitutionsprodukte, in welchen das Brom, wie der eine von uns nachgewiesen hat[1]), nicht an einem Brückenkohlenstoff des Phenanthrens, sondern an dem Ringe sitzt, an welchem das Phenolhydroxyl des Morphins haftet. Ebenso verhalten sich Dihydro-*α*- und Dihydro-*β*-methylmorphimethin Brom gegenüber, da in diesen Verbindungen jene Doppelbindung der Brückenkohlenstoffatome durch angelagerten Wasserstoff wieder aufgehoben ist, die bei dem Übergang von Kodein in Methylmorphimethin entstanden war. An Morphin läßt sich ebensowenig wie an Kodein mittelst Natrium in alkoholischer Lösung oder Essigsäure und Zinkstaub Wasserstoff anlagern. Unterwirft man aber *α*-Methylmorphimethin in Chloroformlösung der Einwirkung von Brom, so läßt sich aus dem Reaktionsgemisch mit Mühe ein Körper in schlechter Ausbeute isolieren von der Zusammensetzung $C_{19}H_{24}BrNO_4$. Es liegt hier ein Oxy-dihydro-brom-methylmorphimethin vor, entstanden durch Bromsubstitution und Eintritt von Wasser in das Molekül des Methylmorphimethins. Der Körper gibt ein obiger Zusammensetzung entsprechendes Jodmethylat; bei einer Temperatur, die über der Schmelztemperatur 170° liegt, gibt er Wasser ab, und die Spaltung mit Essigsäureanhydrid liefert ein Brom-morphol, identisch mit dem Brommorphol aus Bromkodein. Das Brom ist also hier nicht an ein Brückenkohlenstoffatom getreten. Ganz anders verläuft die Bromierung des *α*-Methylmorphimethins in Eisessiglösung. Man erhält in sehr guter Ausbeute ein Acetoxy-brom-dihydro-methylmorphimethin, welches durch Addition von Brom an die Brückenkohlenstoffe und darauffolgende Substitution eines Bromatoms durch den Rest der Essigsäure entstanden gedacht werden kann. Bemerkenswert ist, daß in diesem Körper von der Zusammensetzung:

---

[1]) Vongerichten, Ann. d. Chem. **297**, 214. Die beiden bekannten Brommethylmorphimethine, von denen das eine durch Erwärmen über den Schmelzpunkt in das andere übergeht (s. Ann. d. Chem. **297**, 213), sind als optisch isomer erkannt worden. Sie stehen zu einander in demselben Verhältnis wie *α*- zu *β*-Methylmorphimethin.

$C_{21}H_{26}BrNO_5$, der mit einem Molekül Krystallbenzol oder Krystallalkohol in schönen Prismen erhalten wird, das Brom sich sehr leicht beim Erwärmen unter Bildung des bromwasserstoffsauren Salzes einer neuen Base abscheidet. Beim stärkeren Erhitzen entweicht Essigsäure unter Verharzung der Substanz. Spaltung durch Essigsäureanhydrid ergab ein brom- und stickstofffreies Spaltungsprodukt, das identisch ist mit Diacetyl-methylthebaol aus Kodeinon[1]). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 100° entsteht das Bromhydrat einer neuen Base. In analoger Weise reagiert das β-Methylmorphimethin in Eisessiglösung gegen Brom unter Bildung einer Base, die noch viel leichter als das Derivat aus α-Methylmorphimethin Bromwasserstoffsäure abspaltet. Das Produkt der Bromierung des β-Methylmorphimethins in Chloroformlösung konnte bis jetzt nicht in einheitlicher Form gefaßt werden.

Wir bitten, uns die weitere Bearbeitung dieses Gebietes noch einige Zeit zu überlassen.

Experimentelles.

Oxy-dihydro-brom-α-Methylmorphimethin.

Je 9 g vom Krystallwasser befreites α-Methylmorphimethin wurden in 75 ccm reinem, alkoholfreiem Chloroform gelöst und unter guter Eiskühlung eine Lösung von 4.6 g reinem Brom in 45 ccm Chloroform unter ständigem Umschütteln zugetropft. Jeder einfallende Tropfen ruft eine gelbrote, rasch verschwindende Fällung, wohl eines Perbromids, hervor. Gegen Ende der Reaktion hat sich eine beträchtliche Menge des Bromhydrats der bromierten Base abgeschieden. Dieses wurde mit Wasser von ca. 50° aufgenommen. Nach dem Erkalten wurde durch Zusatz von Natronlauge die Base in Freiheit gesetzt und mit Chloroform aufgenommen. Zur Erzielung einer nur einigermaßen befriedigenden Ausbeute muß man einen erheblichen Überschuß starker (25-prozentiger) Natronlauge anwenden. Die Chloroformlösung wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet und hinterließ beim Verdunsten des Lösungsmittels ein braungelbes, bald glasig erstarrendes Öl, welches durch Verreiben mit wenig Äther krystallinisch wurde. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol bekommt man ein reines Produkt vom Schmp. 170°. Die Ausbeute betrug etwa 2 g. Sternförmig gruppierte Blättchen.

$C_{19}H_{24}BrNO_4$. Ber. C 55.61, H 5.85, Br 19.51.
Gef. » 55.75, » 6.03, » 19.54, 19.53.

Nach dem Schmelzen des Körpers tritt bei etwa 180° eine starke Wasserdampfentwicklung ein.

---

[1]) Knorr, diese Berichte **36**, 3081 [1903].

Das Oxydihydrobrom-α-Methylmorphimethin gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine braunrote Färbung, die auf Zusatz von Wasser unter Kühlung in braungrün, mit mehr Wasser in schmutzig braunblau übergeht. Nach dem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure gibt Silbernitrat keine Fällung.

Oxydihydrobrom-α-Methylmorphimethin-jodmethylat.

Oxydihydrobrom-α-Methylmorphimethin wurde in Methylalkohol gelöst, etwas mehr wie die berechnete Menge Jodmethyl zugesetzt und am Rückflußkühler 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Wegkochen des Methylalkohols wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit Tierkohle einige Zeit erwärmt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser zeigte das Jodmethylat keinen scharfen Schmelzpunkt. Er zersetzt sich bei etwa 150°.

Mit Essigsäureanhydrid 15 Stunden im geschlossenen Rohr auf 180°, erhitzt gibt das Oxydihydrobrom-α-Methylmorphimethin ein bei 165° schmelzendes Brom-morphol. (Brommorphol aus Brommorphin schmilzt bei 166°.)

Acetoxy-brom-dihydro-α-Methylmorphimethin.

Je 9 g wasserfreies α-Methylmorphimethin wurden in 60 ccm Eisessig gelöst und 4.6 g Brom in 40 ccm Eisessig langsam unter Umschütteln zugetropft; eine Abscheidung von Bromhydrat findet nicht statt. Die saure Flüssigkeit wurde unter Kühlung mit 25-prozentiger Natronlauge übersättigt, wobei sich die bromierte Base zunächst ölig, aber in kurzer Zeit krystallinisch werdend, abschied. Diese wurde abfiltriert, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit kaltem Wasser gewaschen und aus Benzol wiederholt umkrystallisiert. Die Base ist äußerst unbeständig, schon nach dem Erwärmen auf 60—80° wird sie etwas in Wasser löslich. In dieser Lösung ruft Silbernitrat eine Fällung von Bromsilber hervor. Der leichten Zersetzlichkeit wegen gelang es nicht, den Schmelzpunkt genau zu bestimmen. Er schwankte zwischen 118° und 138°.

Die Analyse ergab Zahlen, die auf Acetoxybromdihydromethylmorphiacethin mit einem Molekül Krystallbenzol stimmen.

$C_{21}H_{26}BrNO_5$. Ber. C 61.11, H 6.14, Br 15.25.
Gef. » 61.19, » 6.06, » 15.62.

Die Base gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Bromwasserstoff und Essigsäure ab. Das bei 100° entstehende Bromhydrat gibt in wäßriger Lösung auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak eine weiße, flockige Fällung einer tertiären Base.

In Chloroformlösung scheidet die Base auf Zusatz von Jodmethyl ein öliges, allmählich erstarrendes Jodmethylat ab. Spaltung mit Essigsäureanhydrid gab Diacetyl-methylthebaol, Schmp. 162°.

Brom-β-Methylmorphimethin (aus Brommorphin).

Brom-α-Methylmorphimethin (aus Brommorphin) wurde im Ölbad auf 180° im Wasserstoffstrom erhitzt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren resultierte ein Körper vom Schmelzpunkt 184°, der die gleiche Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial zeigte.

$C_{19}H_{22}BrNO_3$. Ber. Br 20.40. Gef. Br 20.27.

Die neue Base ist rechtsdrehend. Das schon früher bekannte Brommethylmorphimethin dreht links.

Brom-α-Methylmorphimethin:

$$\alpha_D^{15} = -2.55^0,\ l = 2\,\mathrm{dm},\ c = 1.2252.$$
$$[\alpha]_D^{15} = -104.06^0.$$

Brom-β-Methylmorphimethin.

$$\alpha_D^{15} = +2.01^0,\ l = 2\,\mathrm{dm},\ c = 0.7128,$$
$$[\alpha]_D^{15} = +128.22^0.$$

Die Bestimmungen erfolgten in 99-prozentigem Alkohol.

Nach den oben beschriebenen Methoden gelang es nicht, ein krystallinisches Jodmethylat zu erhalten. Von einer Lösung des amorphen Körpers wurde festgestellt, daß sie die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ablenkt. Zum Vergleich wurde vom Brom-α-Methylmorphimethinjodmethylat ebenfalls die Drehung bestimmt und folgender Wert gefunden:

$$\alpha_D^{15} = -1.24^0,\ l = 2\,\mathrm{dm},\ c = 0.56.$$
$$[\alpha]_D^{15} = -110.71^0.$$

Brom-dihydro-α-Methylmorphimethin.

Die Darstellung des Bromdihydro-α-Methylmorphimethins kann aus dem Dihydro-α-Methylmorphimethin nach einer der beiden oben beschriebenen Methoden in Chloroform oder Eisessig erfolgen; letzteres Lösungsmittel ist vorzuziehen, da damit eine bessere Ausbeute erzielt wird. Die Rohbase wird am besten aus 99-prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Das reine Produkt zeigte den Schmp. 165°. Die Analyse ergab:

$C_{19}H_{24}BrNO_2$. Ber. Br 20.30. Gef. Br 20.19.

Zur Darstellung des Jodmethylats wurde Bromdihydro-α-Methylmorphimethin in Chloroform gelöst, etwas mehr wie die berechnete Menge Jodmethyl

zugefügt, nach 24-stündigem Stehen das abgeschiedene Jodmethylat abfiltriert, getrocknet und wiederholt aus Wasser umkrystallisiert. Es schmolz bei 264°.

$C_{19}H_{24}BrNO_3, JCH_3$. Ber. J 23.66. Gef. J 23.34.

Beim Kochen mit starker Natronlauge geht dieses Jodmethylat in das Jodmethylat des Brom-dihydro-β-Methylmorphimethins über, welches bei 277° schmilzt.

Brom-dihydro-β-Methylmorphimethin.

Die Bildung erfolgt analog der des Bromdihydro-α-Methylmorphimethins. Die bromierte Base hat den Schmp. 169°.

$C_{19}H_{24}BrNO_3$. Ber. Br 20.30. Gef. Br 19.83.

Die Darstellung des Jodmethylats entspricht genau der der analogen α-Verbindung. Der Schmelzpunkt liegt bei 277°.

$C_{19}H_{24}BrNO_3 JCH_3$. Ber. J 23.66. Gef. J 23.43.

---

381. Julius Tafel und Otto Wassmuth: Über das Pyrrolidon.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 3. Juni 1907.)

Durch die von Tafel und Stern [1]) ausgearbeitete Darstellung des Pyrrolidons durch elektrolytische Reduktion von Succinimid ist das erstere ein leicht zugänglicher Körper geworden, und wir haben dasselbe in mehreren Richtungen einer weiteren Untersuchung unterworfen [2]).

Die physikalischen Eigenschaften des Körpers sind früher eingehend geschildert worden. Wir haben neuerdings das Molekulargewicht im Dampfzustand und in Benzollösung bestimmt. Das erstere entspricht bei 230° und 70—80 mm Druck sehr nahe der Formel C_4H_7ON. Dagegen ergab es sich in Benzollösung wesentlich höher.

Das Pyrrolidon hat deutlich ausgesprochene basische und saure Eigenschaften. Es bildet mit Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff zwei Reihen von Salzen, solche mit einem und solche mit zwei Äquivalenten Pyrrolidon auf ein Äquivalent Säure.

---

[1]) Diese Berichte **33**, 2224 [1900].

[2]) Den Hauptteil der Untersuchung hat Hr. Wassmuth als Promotions-Arbeit ausgeführt. Bei einer Reihe von ergänzenden Versuchen hat mich Hr. Dr. Zechentmayer als Privatassistent in dankenswerter Weise unterstützt

Die letzteren Salze schließen sich den »anomalen« Ammoniumsalzen an, welche Werner [1]) aus der Literatur zusammengestellt und um ein einfaches Beispiel (Acetamid) vermehrt hat. Nach seinen Anschauungen ist für sie die allgemeine Formel (I) anzunehmen.

$$\text{I.}\quad X-H\begin{matrix}\cdot NR_3\\ \\ NR_3\end{matrix}\qquad\qquad \text{II.}\quad Br-Br\begin{matrix}NR_3\\ \\ NR_3\end{matrix}.$$

Wie unten zu erörtern, zeigt sich aber die Neigung des Pyrrolidons, als Doppelmolekül aufzutreten, auch in seinem Bromadditionsprodukt, dem man analog die Formel II zuschreiben sollte. Ob nun eine derartige Formulierung mehr als schematischen Inhalt hat, scheint uns recht zweifelhaft.

Die halogenwasserstoffsauren Salze beider Reihen sind in wäßriger Lösung stark hydrolysiert.

Andererseits entwickelt Pyrrolidon mit Alkalimetallen kräftig Wasserstoff. Das Natriumsalz hat die Zusammensetzung C_4H_6ONNa. Durch Einwirkung von Jodmethyl und Chloressigsäure haben wir daraus 1-Methyl-pyrrolidon und Pyrrolidon-essigsäureester (III) erhalten.

$$\text{III.}\quad \begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ |\qquad\quad >N-CH_2.COOC_2H_5\\ CH_2-CO\end{array}\qquad\qquad \text{IV.}\quad \begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ |\qquad\quad \gg N.\\ CH_2-CCl\end{array}$$

Auf experimentell sehr komplizierte Verhältnisse sind wir bei der Einwirkung von Brom auf Pyrrolidon gestoßen. Um Wiederholungen zu vermeiden, werden wir sie ausschließlich im experimentellen Teil erörtern.

Durch Phosphorpentasulfid läßt sich, wie in der nachfolgenden Abhandlung gezeigt wird, das Sauerstoffatom des Pyrrolidons durch ein Schwefelatom ersetzen und analog, wenn auch weniger glatt, führt die Einwirkung von Phosphorpentachlorid zum Chlor-pyrrolin (IV).

Experimentelles.

Molekulargewichtsbestimmung.

Dampfdichte. Beim hohen Siedepunkt des Pyrrolidons (250°) und der Empfindlichkeit seines heißen Dampfes gegen Sauerstoff haben wir vorgezogen, die Bestimmung unter vermindertem Druck auszuführen. Wir haben die Methode von Lunge-Neuberg [2]) unter Verwendung von Thymol (Sdp. 230°) als Heizflüssigkeit angewendet,

[1]) Diese Berichte **36**, 149 [1903].

[2]) Diese Berichte **24**, 729 [1891].

und zwar eine Bestimmung bei 70 mm, eine zweite bei 80 mm Druck, ausgeführt.

0.0575 g Sbst.: 0.0184 g Luft. — 0.0595 g Sbst.: 0.0197 g Luft.
C_4H_7NO. Ber. Mol.-Gew. 85. Gef. Mol.-Gew. 90.3, 87.3.

Gefrierpunktserniedrigung von Benzol.

Substanz g	Benzol g	Depression	Mol.-Gew. gef.
0.183	21.7	0.303	139.9
0.577	»	1.243	141.6

C_4H_7NO. Mol.-Gew. ber. 85.

Siedepunktserhöhung von Benzol.

Substanz g	Benzol g	Erhöhung	Mol.-Gew. gef.
0.1725	25.1	0.169	106
0.246	»	0.35	124.2
0.299	»	0.55	135.5
0.338	»	0.738	148.5

C_4H_7NO. Mol.-Gew. ber. 85.

Pyrrolidon-natrium.

Das Natriumsalz fällt als weißer, krystallinischer Niederschlag aus, wenn eine konzentrierte Lösung von Pyrrolidon mit wäßriger oder alkoholischer Natronlauge versetzt wird. Die Reindarstellung gestaltet sich bequemer, wenn man Natriumpulver in der berechneten Menge auf die siedende Benzollösung des Pyrrolidons unter häufigem Umschütteln einwirken läßt. Zu Beginn macht sich dabei ein Geruch nach Pyrrolidin bemerkbar; die Menge des letzteren ist aber nur gering. Die Operation nimmt einige Stunden in Anspruch. Das mit Benzol gewaschene und im Vakuum getrocknete Produkt wurde direkt analysiert. Daß der Natriumgehalt zu gering gefunden wurde, ist wohl auf die Empfindlichkeit der Substanz gegen feuchte Luft zu schieben.

0.214 g Sbst.: 0.131 g Na_2SO_4. — 0.31 g Sbst.: 0.189 g Na_2SO_4. — 0.264 g Sbst.: 0.16 g Na_2SO_4.
C_4H_6ONNa. Ber. Na 21.49. Gef. Na 19.81, 19.74, 19.62.

Das Salz ist krystallinisch, es schmilzt gegen 165°; bei höherer Temperatur tritt Zersetzung unter Verkohlung ein. Der mit Wasser versetzte und mit Salzsäure angesäuerte, kohlige Rückstand zeigt Pyrrolreaktion. Das Natriumsalz löst sich leicht in Methyl- und

Äthylalkohol und kann daraus durch Äther wieder gefällt werden. Unlöslich ist es in Aceton, Essigester, Ligroin und Benzol.

Halogenwasserstoffsalze des Pyrrolidons.

Die sämtlichen unten beschriebenen Salze sind an der Luft zerfließlich (die Bromhydrate etwas weniger als die Chlorhydrate), in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer.

Dipyrrolidon-monochlorhydrat. Wird die ätherische Lösung des Pyrrolidons mit $^1/_2$ Äquivalent ca. 30-prozentiger alkoholischer Salzsäure versetzt, so fallen 94% des Pyrrolidons als weisses Salz aus. Nach Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther ergab diese Probe einen Chlorgehalt von 19.6%. Eine Wiederholung dieses Versuches ergab ein Rohprodukt mit 18.1%. Letzteres wurde nochmals umkrystallisiert.

$C_8H_{15}O_2N_2Cl$. Ber. Cl 17.15. Gef. Cl 16.80.

Das Salz ist schon in kaltem Chloroform recht leicht löslich, ebenso in warmem Aceton. Aus der gesättigten warmen Acetonlösung und ebenso beim Fällen aus der alkoholischen Lösung mit Äther fällt es in drusenförmig vereinigten Spießen aus. Schmp. 86—88°.

Monopyrrolidon-chlorhydrat. Das Salz fällt aus, wenn man die Base in überschüssiger alkoholischer Salzsäure löst und mit Äther fällt. Das Rohprodukt wurde direkt analysiert.

C_4H_8ONCl. Ber. Cl 29.1. Gef. Cl 28.8.

Das Salz unterscheidet sich von dem vorgenannten durch weit geringere Löslichkeit in Chloroform und Aceton. Aus seiner heiß gesättigten Lösung in Aceton krystallisiert es in gut ausgebildeten, sechseckigen Krystallen. Schmp. 128—131°.

Dipyrrolidon-monobromhydrat. Das analog wie oben bereitete Rohprodukt wurde direkt analysiert.

$C_8H_{15}O_2N_2Br$. Ber. Br 31.87. Gef. Br 31.56.

Das Salz ist in Chloroform und Aceton schwerer löslich als das entsprechende Chlorhydrat und krystallisiert aus beiden in körnigen, flächenreichen, gut ausgebildeten Krystallen vom Schmp. 135—137°.

Monopyrrolidon-bromhydrat. Das Salz hat eine große Neigung, Bromwasserstoff abzugeben und krystallisiert außerdem ziemlich schwer. Als ein wie oben beim Chlorhydrat angegeben bereitetes Produkt aus Alkohol und Äther umkrystallisiert wurde, zeigte es einen wesentlich zu niederen Bromgehalt. Es wurde daher wieder mit alkoholischem Bromwasserstoff aufgenommen, mit Äther gefällt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

C_4H_8ONCl. Ber. Br 48.19. Gef. Br 48.07.

Der Schmelzpunkt des Salzes ist sehr unscharf zwischen 108° und 121°.

Bromderivate des Pyrrolidons.

Pyrrolidon-perbromid.

Gibt man zu einer konzentrierten Lösung von Pyrrolidon in Chloroform oder Benzol pro Molekül ein Atom Brom zu, so krystallisiert in hübschen Krystallen ein Körper von der ungefähren Farbe des käuflichen roten Phosphors aus, der sich aus Chloroform umkrystallisieren läßt. Eine aus Benzol gefällte Probe wurde nach scharfem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin direkt analysiert (Brombestimmung nach Carius).

0.2178 g Sbst.: 0.2398 g CO_2, 0.0864 g H_2O. — 0.2144 g Sbst.: 0.2449 g AgBr. — 0.2378 g Sbst.: 0.2708 g AgBr.

C_4H_7ONBr. Ber. C 29.09, H 4.24, Br 48.48.
Gef. » 30.00[1]), » 4.44, » 48.60, 48.40.

Der prozentischen Zusammensetzung nach ist also der Körper ein Additionsprodukt von 1 Atom Brom an 1 Molekül Pyrrolidon. Dem entsprechen auch seine Eigenschaften: es riecht schwach nach Brom, wird von Wasser unter Brombildung zersetzt und macht aus Jodkaliumlösung sofort Jod frei. Aber die Titration des letzteren ergab, daß nicht alles Brom als Bromid vorhanden ist. Das freigemachte Jod entsprach einem Bromgehalt von

37.6 und 38.0 %.

Ein anderer Teil des Broms ist als Bromwasserstoff vorhanden, und wenn man eine Chloroformlösung des Körpers mit fein verteiltem Silber schüttelt, so wird das auf Jodkalium wirkende Brom von diesem aufgenommen und die farblos gewordene Lösung liefert beim Schütteln mit Silbernitratlösung sofort reichliche Mengen von Bromsilber. Die Bildung dieses Körpers ist so zu erklären, daß bei der Einwirkung von Brom auf Pyrrolidon wohl in der Hauptsache einfache Addition des Broms unter Bildung des Perbromids, dem zweifellos die Formel $(C_4H_7ON)_2Br_2$ zuzuschreiben ist, stattfindet, daß aber daneben auch Substitution eintritt, nach der Gleichung:

$$2\,C_4H_7ON + 2\,Br = C_4H_6ONBr + C_4H_7ON, HBr.$$

Die drei Produkte, 1-Brompyrrolidon, Perbromid und Monopyrrolidonbromhydrat, werden sich in der Lösung in ein bestimmtes Gleichgewicht setzen, bei der Krystallisation scheiden sich dann die beiden letzteren als Mischkrystalle aus, während das Monobrompyrrolidon in Lösung bleibt. Daß dieses in den Krystallen nicht enthalten ist, läßt sich dadurch erweisen, daß die durch kurzes Schütteln mit Silber

[1]) Der Mehrbefund an Kohlenstoff ist wohl dem Umstand zuzuschreiben, daß die Substanz sehr leicht Brom abgibt.

entfärbte Chloroformlösung desselben mit Jodwasserstoff kein Jod abscheidet. Allerdings wirkt auch Monobrompyrrolidon auf Silber ein, aber so langsam, daß bei der eben geschilderten Art des Verfahrens die Hauptmenge desselben unverändert geblieben sein müßte.

Nach der erwähnten Titration enthält das analysierte Produkt 78 % Perbromid, also ca. 22 % Bromhydrat. Übrigens wechselt der Gehalt an Perbromidbrom und ebenso die Farbe je nach der Darstellungsweise, wenn auch nur in ziemlich engen Grenzen (35.5—37.5 %). Ebenso vermindert er sich etwas selbst bei vorsichtigem Umkrystallisieren aus Chloroform. Alle diese Produkte zeigen ungefähr denselben Schmelzpunkt von 88—89°. Wenn man das Umkrystallisieren aus Chloroform mehrmals wiederholt und besonders, wenn man dabei längere Zeit erhitzt, so ändert sich die Farbe gegen rot hin, und das Perbromidbrom nimmt ab. In einem solchen Produkt mit 34.5 % Bromidbrom haben wir direkt die Menge des vorhandenen Bromhydrats bestimmt, indem wir die mit Silber entfärbte Chloroformlösung mit überschüssiger Natriumcarbonatlösung schüttelten und das unveränderte Carbonat zurücktitrierten. Es ergab sich ein Bromhydratgehalt von 27.0 %, während die Titration des Broms auf 71.2 % Perbromid schließen ließ. Das Manko von 1.8 % dürfte auf die Mangelhaftigkeit der Methode zu schieben sein. Jedenfalls ergab auch hier die oben erwähnte Probe die Abwesenheit von Brompyrrolidon.

Durch weiteres Umkrystallisieren aus Chloroform kommt man schließlich zu rein roten Krystallen. In solchen schwankt der Gehalt an Perbromidbrom zwischen 31 und 32.5 %, während der Gesamtgehalt an Brom und überhaupt die Zusammensetzung dieselbe bleibt wie vorher. Wir erklären uns dieses Verhalten so, daß während des Umkrystallisierens die Substitution des Pyrrolidons durch Brom auf Kosten des Perbromids weiter geht und das gebildete Monobrompyrrolidon in der Mutterlauge bleibt. Bei solchen Krystallisationsversuchen beobachtet man unter Umständen, daß sich zuerst ein ganz wenig gefärbtes Produkt abscheidet, und erst beim Reiben mit dem Glasstabe tiefrote Krystalle erscheinen. Es kann dadurch leicht der Eindruck einer Umwandlung vorgetäuscht werden. Es handelt sich aber offenbar um die sukzessive Krystallisation von Mischkrystallen mit verschiedenem Perbromidgehalt.

Der Annahme, daß der rote Körper die gleichen Bestandteile wie der braune, nur in anderen Mengenverhältnissen enthalte, scheint die auffallende Verschiedenheit des Farbtons zu widersprechen. Wir haben uns aber überzeugt, daß durch Zusammenreiben des braunen Körpers mit reinem Pyrrolidonbromhydrat eine Mischung sich herstellen läßt, welche genau den Farbton des roten hat. Bemerkenswert ist, daß

das Zusammenreiben des dunklen Körpers mit anderen farblosen Salzen, wie Salmiak, Methylaminchlorhydrat, wohl die Farbe aufhellt, den Farbton aber nicht sichtlich ändert. Wir erklären uns diese Erscheinung so, daß ein Fall von Isodimorphismus mit unterbrochener Mischungsreihe[1]) vorliegt, und daß das braune Produkt in der Hauptsache eine gesättigte, feste Lösung von Bromhydrat in Perbromid, das rein rote umgekehrt eine gesättigte Lösung von Perbromid in Bromhydrat, beide verschieden gefärbt und verschieden krystallisiert, vorstellen. Einer näheren Prüfung dieser Hypothese stellt sich außer der erwähnten Schwierigkeit der Analyse auch jene entgegen, größere Krystalle zu ziehen, so daß wir darauf verzichtet haben. Erwähnenswert erscheint uns, daß auch das rein rote Salz nur ganz wenig (1—2°) tiefer schmilzt, als das ursprüngliche braune.

Wird bei der Darstellung des Additionsprodukts von Brom an Pyrrolidon auf ein Molekül der Base mehr als ein Atom Brom angewandt, so werden die Analysenergebnisse der Produkte ganz unübersichtlich, weil offenbar dann neben den oben genannten Körpern noch das Perbromid des Pyrrolidonbromhydrats (s. unten) eine Rolle spielt. Dagegen gaben unsere Resultate keinen Anhaltspunkt dafür, daß neben dem Perbromid $(C_4H_7ON)_2Br_2$ etwa ein solches $C_4H_7ONBr_2$ auftrete.

Mit Aceton und anderen leicht durch Brom substituierbaren Stoffen setzt sich das Pyrrolidonbromid (und ebenso das unten beschriebene Umwandlungsprodukt des Brompyrrolidons) um nach folgender Gleichung:

$$(C_4H_7ON)_2Br_2 + RH = (C_4H_7ON)_2HBr + RBr,$$

also unter Bildung von Dipyrrolidonbromhydrat. In Aceton löst sich die Substanz zunächst mit rotgelber Farbe auf; langsam bei Zimmertemperatur, rasch beim Erwärmen tritt Entfärbung ein, und das Ganze erstarrt zu einem Krystallbrei, aus dessen Mutterlauge durch fraktionierte Destillation reichliche Mengen Brom-aceton gewonnen werden können. Die Krystalle wurden in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt.

0.234 g Sbst.: 0.335 g CO_2, 0.1305 g H_2O. — 0.2065 g Sbst.: 19.2 ccm N (16°, 759 mm). — 0.2200 g Sbst.: 21.0 ccm N (19°, 752.8 mm). — 0.1995 g Sbst.: 0.152 g AgBr.

$C_8H_{15}O_2N_2Br$.	Ber. C 38.24,	H 5.97,	N 11.15,		Br 31.87.
	Gef. » 38.65,	» 6.25,	» 10.85,	10.86,	» 32.42.

Die Substanz bestand also aus Dipyrrolidon-bromhydrat. Sie schmolz bei 137°. Das Monopyrrolidonbromhydrat, welches dem ursprünglichen Produkt beigemischt war, ist also in der Mutterlauge geblieben.

Monobrom-pyrrolidon.

Das Brompyrrolidon kann im Gegensatz zu früher Berichtetem direkt weiß erhalten werden, wenn man bei der Darstellung statt

---

[1]) Ähnlich wie bei Eisenvitriol und Bittersalz; vergl. Retgers, Ztschr. für physikal. Chem. 3, 534 [1889].

20-prozentiger Natronlauge 40-prozentige anwendet. Bezüglich seiner Eigenschaften ist nachzutragen, daß es schon aus neutraler Jodkaliumlösung Jod frei macht, wobei alkalische Reaktion auftritt. Mit Jodwasserstoff setzt es sich um nach der Gleichung:

$$C_4H_6ONBr + 2HJ = C_4H_6O{>}NH + HBr + 2J,$$

so daß also auf 1 Brom 2 Jod frei werden. Die Reaktion läßt sich zur Titration des Brompyrrolidons benutzen.

Ähnlich reagiert Bromwasserstoff auf Brompyrrolidon. Wenn man zu seiner Chloroformlösung wenig Bromwasserstoff (ebenso in Chloroform gelöst) zugibt, so entsteht sofort eine braunrote Färbung, und die Lösung riecht nach Brom. Sonderbarerweise verschwindet dieser Bromgeruch und die Lösung wird heller, wenn die Menge des Bromwasserstoffs annähernd zwei Moleküle auf ein Molekül Brompyrrolidon beträgt. Wird der letztere Versuch in konzentrierter Chloroformlösung ausgeführt, so trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die untere in Äther, Benzol, Petroläther unlöslich ist und zweifellos neben Chloroform ein Perbromid des Pyrrolidonbromhydrats enthält[1]). Wird dagegen auf 1 Mol. Brompyrrolidon nur 1 Mol. Bromwasserstoff verwendet, so erfolgt Umsetzung nach der Gleichung:

$$C_4H_6ONBr + HBr = C_4H_6O{>}NH + Br_2,$$

und beim Verdunsten des Chloroforms krystallisiert in reichlicher Menge das oben beschriebene isomorphe Gemenge von Pyrrolidonbromhydrat und Pyrrolidonbromid, welchem in diesem Falle vermutlich auch noch etwas Pyrrolidonbromhydratbromid beigemischt ist.

Das gleiche Produkt, aber ohne das letztgenannte Bromid, kann in der roten Form isoliert werden, aus der schmierigen Masse, in welche das Brompyrrolidon bei längerem Aufbewahren übergeht, und diese Beobachtung hat uns überhaupt zuerst auf diese Körper geführt. Man hat nur jene Masse (nach mehrmonatlichem Stehen) mit wenig kaltem Chloroform auszuziehen, und den Rückstand aus wenig warmem Chloroform umzukrystallisieren.

0.2275 g Sbst.: 0.2481 g CO_2, 0.0895 g H_2O. — 0.2025 g Sbst.: 0.0983 g AgBr.

$C_8H_{14}O_2N_2Br_2$.	Ber. C 29.09,	H 4.24,	Br 48.48.
	Gef. » 29.74,	» 4.40,	» 48.54.

Das auf Jodkalium wirkende Brom betrug 29.9 % und stieg bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform auf 32.0 %. Das Produkt stimmte in allen Eigenschaften mit dem aus Brom und Pyrrolidon direkt hergestellten roten Körper überein.

[1]) Das gleiche Öl erhält man auch durch Zugabe von 1 Atom Brom zu 1 Mol. Pyrrolidonbromhydrat, C_4H_8ONBr, unter Chloroform.

Weit rascher als für sich, zersetzt sich das Brompyrrolidon in Ätherlösung. Äther nimmt ca. $^1/_{10}$ der Verbindung auf. Die Lösung bleibt nur wenige Minuten farblos und färbt sich rasch gelb und rotgelb; schon nach einer Minute beginnt die Abscheidung oberflächlich rotgefärbter, aber offenbar in der Hauptmasse farbloser Nadeln. Nach mehreren Stunden ist die Flüssigkeit samt den oberen Krystallen farblos; schüttelt man um, so wird sie wieder gelbrot, um beim Stehen sich wieder zu entfärben. Wird häufig geschüttelt, so ist nach einiger Zeit alles entfärbt, und das Brompyrrolidon völlig in hübsch krystallisiertes Pyrrolidonhydrobromid übergegangen.

Dieser ganze Prozeß wird stark beschleunigt, wenn man der ätherischen Lösung des Brompyrrolidons eine Spur Bromwasserstoff zusetzt. Noch weit rascher verläuft die Umwandlung bei Gegenwart von Aceton.

1-Methyl-pyrrolidon aus Pyrrolidon-natrium.

16 g Pyrrolidon wurden in Benzollösung in das Natriumsalz verwandelt und dazu 26.5 g Jodmethyl gegeben. Bei Zimmertemperatur fand keine merkliche Einwirkung statt. Nach zweistündigem Schütteln bei 60—70° dagegen war die Umsetzung vollendet. Es wurde vom Jodnatrium filtriert, beim Verdampfen des Benzols blieb ein hellbrauner Rückstand. Darauf gingen bis 198° 10.5 g Öl über, weiterhin war das Destillat stark braun gefärbt, und der Rückstand begann, sich zu zersetzen. Durch nochmalige Fraktionierung der Substanz wurden 6 g eines farblosen, zwischen 197—202° (736 mm) destillierenden Öls erhalten, das aber immer noch kräftigen Geruch nach organischen Basen zeigte. Diese konnten vollständig durch Destillieren mit Wasserdampf entfernt werden; das wieder getrocknete und nochmals destillierte Öl diente zur Analyse.

0.2145 g Sbst.: 0.483 g CO_2, 0.1815 g H_2O. — 0.242 g Sbst.: 0.542 g CO_2, 0.201 g H_2O. — 0.1575 g Sbst.: 19.2 ccm N (19.5°, 752 mm).

C_5H_9ON.	Ber.	C 60.60,	H 9.09,	N 14.14.
	Gef.	» 61.07, 61.08,	» 9.40, 9.31,	» 13.83.

Das Methylpyrrolidon erstarrt im Gegensatz zum Pyrrolidon auch im Eiskochsalzgemisch nicht. In Wasser und in organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Von dem früher beschriebenen 1-Isopropylpyrrolidon[1]) unterscheidet es sich auffallend durch seine geringe Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen. Daß aber tatsächlich das am Stickstoff methylierte Produkt vorliegt, haben wir durch Aufspaltung mit Barytlauge bewiesen. Im Einklang damit steht die Indifferenz gegen Alkalimetalle.

[1]) Diese Berichte **33**, 2234 [1900].

γ-Methylamino-buttersäure.

Die Aufspaltung geschah nach der früher für Aminobuttersäure[1] gegebenen Vorschrift und lieferte 77 % der theoretisch möglichen Menge an krystallisierter Säure.

0.186 g Sbst.: 0.348 g CO_2, 0.1614 g H_2O. — 0.188 g Sbst.: 19.7 ccm N (17°, 744 mm).

$C_5H_{11}O_2N$. Ber. C 51.28, H 9.40, N 11.96.
Gef. » 51.02, » 9.73, » 11.90.

Die γ-Methylamino-buttersäure schmilzt zwischen 143° und 145° und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur, zweifellos unter Bildung von Methylpyrrolidon. Sie ist zerfließlich und löst sich auch sehr leicht in Alkohol.

Pyrrolidon-essigsäure aus Pyrrolidon-natrium.

Darstellung des Esters. — Eine in der oben beschriebenen Weise dargestellte Suspension von Natriumpyrrolidon in Benzol wurde allmählich mit einer konzentrierten Benzollösung von Chloressigsäure-äthylester unter Eiskühlung versetzt, wobei sich gallertiges Chlornatrium abschied. Durch mehrstündiges Schütteln mit der Maschine wurde dasselbe filtrierbar gemacht. Das Filtrat gab bei der fraktionierten Destillation auf 13.5 g Pyrrolidon 11 g eines zwischen 280° und 285° siedenden Öls. Bei höherer Temperatur trat im Rückstand Zersetzung unter Verkohlung ein. Zur Analyse wurde nochmals destilliert und die Fraktion zwischen 280° und 283° benutzt.

0.2175 g Sbst.: 0.449 g CO_2, 0.1495 g H_2O. — 0.229 g Sbst.: 16.5 ccm N (21°, 744.3 mm).

$C_8H_{13}O_3N$. Ber. C 56.14, H 7.6, N 8.18.
Gef. » 56.30, » 7.7, » 8.03.

Verseifung des Esters. — Der Ester wurde mit der auf 1 Mol. berechneten Menge alkoholischen Kalis (ca. 6-proz.) versetzt und, da in der Kälte auch bei längerem Stehen keine merkliche Einwirkung statt hatte, zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde in die heiße, immer noch alkalische Lösung Kohlensäure eingeleitet und von wenig abgeschiedenem Kaliumcarbonat filtriert. Beim Eindampfen blieb ein fester Rückstand, der aus alkoholischer Lösung beim vorsichtigen Zusatz von Äther krystallisierte. Die Menge war die des angewandten Esters. Wird bei der Verseifung etwas konzentriertere Lauge (von 10 %) angewendet, so läßt sie sich auch bei gewöhnlicher Temperatur durchführen.

---

[1]) Ebenda 2231.

Das Kaliumsalz ist zerfließlich und auch in Alkohol leicht löslich. Es schmilzt zwischen 209° und 213°. Wird es mit der berechneten Menge verdünnter Salzsäure versetzt, das Ganze abgedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahiert, so läßt sich aus der alkoholischen Lösung durch Äther die freie Pyrrolidonessigsäure in Krystallen erhalten. Die Menge des Rohproduktes betrug $^3/_4$ des Kaliumsalzes. Durch wiederholtes Aufnehmen mit Alkohol und Fällen mit Äther wird die Säure rein erhalten.

0.1825 g Sbst.: 0.338 g CO_2, 0.109 g H_2O. — 0.1875 g Sbst.: 16.1 ccm N (21°, 749 mm).

$C_6H_9O_3N$. Ber. C 50.35, H 6.29, N 9.79.
Gef. » 50.51, » 6.69, » 9.65.

Die Pyrrolidonessigsäure bildet mikroskopisch feine, dünne Nadeln. In Alkohol, Aceton, sowie in heißem Wasser und Benzol ist sie sehr leicht löslich; aus letzterem krystallisiert sie beim Erkalten zum größten Teil aus. Schmp. 143°.

Pyrrolidon und Phosphorpentachlorid. 2-Chlor-pyrrolin[1]).

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pyrrolidon verläuft ziemlich heftig; besser ist es, salzsaures Pyrrolidon anzuwenden. Die Ausbeute ist stark von der Art des Operierens abhängig, und wir sind bei folgendem Verfahren stehen geblieben:

5 g wasserfreies Pyrrolidon werden in einem Rundkolben mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt, zuerst bei gewöhnlicher Temperatur und schließlich bei 140°. Dann wird unter Umschwenken abgekühlt, so daß sich das geschmolzene Salz an der Wand verteilt. Nun werden 15 g Pentachlorid zugegeben und im 85° warmen Wasserbad unter Schütteln erwärmt, bis keine Salzsäure mehr entweicht, dann wird im Eiskochsalzgemisch gekühlt und mit 25 g eines Gemisches von Eis und Wasser versetzt, die trübe Flüssigkeit mit Tierkohle geschüttelt, möglichst rasch filtriert und wieder unter starker Kühlung mit überschüssiger, konzentrierter Kalilauge versetzt. Sobald das sich ausscheidende Öl krystallinisch erstarrt ist, wird abgesaugt. Die feuchte Masse wird mit verdünnter Essigsäure nochmals aufgenommen, unter Kühlung mit Kali gefällt und schließlich sehr sorgfältig mit Wasser ausgewaschen. Zur Analyse wurde die Substanz durch Lösen in Aceton und Fällen mit Wasser gereinigt. Nach dem Trocknen zwischen Papier verlor sie im Vakuum über Schwefelsäure etwas mehr als 1 Mol. Wasser. Die wasserfreie Substanz wurde analysiert.

0.1412 g Sbst.: 17 ccm N (19°, 749 mm). — 0.1532 g Sbst.: 0.2127 g AgCl. — 0.1270 g Sbst.: 0.1776 g AgCl.

---

[1]) Bei diesen Versuchen ist Hr. Wassmuth nicht beteiligt gewesen, vielmehr haben mich bei ihnen die HHrn. Dr. Emmert und cand. chem. Stamm unterstützt, wofür ihnen bester Dank erstattet sei.

C_4H_6NCl. Ber. N 13.56, Cl 34.25.
Gef. » 13.64, » 34.42, 34.54.

Das Chlorpyrrolin schmilzt bei 50—51°. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausgenommen Wasser, sehr leicht löslich und löst sich auch leicht in verdünnten Säuren. Aus der Acetonlösung fällt Wasser die Substanz in Nadeln oder Blättchen aus. Noch besser krystallisiert sie aus der Ligroinlösung beim Verdunsten. Sie ist, insbesondere in nicht ganz reinem Zustand, wenig beständig und geht beim Aufbewahren in braune, schmierige Substanzen über.

382. Julius Tafel und Paul Lawaczeck: Über Thiopyrrolidon. II.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 3. Juni 1907.)

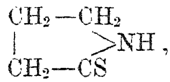
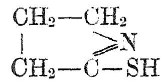
Vor 2 Jahren[1]) haben wir kurz über die Bildung von Thiopyrrolidon beim Erhitzen von Pyrrolidon mit Phosphortrisulfid berichtet. Die Ausbeuten waren jedoch wenig befriedigend. Wesentlich besser werden sie, wenn man das Trisulfid durch Pentasulfid ersetzt und gleichzeitig einen zuerst von Hantzsch[2]) gebrauchten Kunstgriff benutzt, welcher in der Anwendung eines indifferenten Lösungsmittels besteht. Es läßt sich so das Thiopyrrolidon in einer Ausbeute von 90% des angewendeten Pyrrolidons erhalten. Damit ist auch der Thiokörper leicht zugänglich geworden, und wir haben die Eigenschaften und einige Reaktionen desselben näher untersucht.

Das Thiopyrrolidon bildet nur sehr unbeständige Salze mit Säuren, doch fällt ein Hydrochlorid aus, wenn man in eine Benzollösung trocknen Chlorwasserstoff einleitet. Beim Trocknen im Vakuum gibt dieses Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur sämtlichen Chlorwasserstoff wieder ab. Ebenfalls schwach, aber deutlich ausgeprägt, ist der saure Charakter des Thiopyrrolidons. Die Benzollösung desselben wird von Kalium und Natrium unter Wasserstoffentwicklung angegriffen, wobei das Kalium sehr viel energischer wirkt als das Natrium. Es entstehen weiße, mikrokrystallinische, in Benzol unlösliche Pulver, welche schon mit kaltem Wasser in Alkalihydroxyd und Thiopyrrolidon zerfallen.

[1]) Diese Berichte **38**, 1592 [1905].

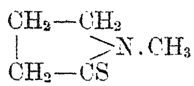
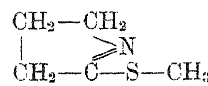
[2]) Ann. d. Chem. **250**, 264 [1888]. Hantzsch hat bei der Darstellung von Thioacetamid Benzol angewendet. In unserem Fall ist das höher siedende Xylol zweckmäßiger.

Diese allgemeinen Eigenschaften lassen einen sicheren Entscheid zwischen den beiden für das Thiopyrrolidon möglichen Formeln (I) und (II):

I.  II. 

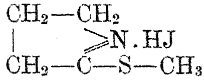
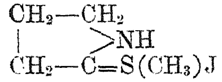
nicht zu, doch scheint uns die Schwerlöslichkeit in Alkali für die erste Formel zu sprechen. Weiter wird dieselbe gestützt durch den Umstand, daß es uns nicht gelungen ist, das Thiopyrrolidon durch Oxydation in ein Disulfid zu verwandeln. Den Alkalisalzen des Thiopyrrolidons wird man dagegen wohl die Pseudoformel (II) zugrunde legen.

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Kaliumsalz erhielten wir eine kräftige Base der Zusammensetzung C_5H_9NS. Andererseits addiert das Thiopyrrolidon selbst energisch Jodmethyl, und bei der Zersetzung des Additionsprodukts mit Alkali bildet sich die gleiche Base C_5H_9NS. Von den beiden für sie in Betracht kommenden Formeln:

III.  und IV. 

hat sich die zweite als richtig erwiesen. Die Base ist also als Pseudothiopyrrolidon-methyläther zu bezeichnen. Unser Konstitutionsbeweis besteht in zwei Reaktionen: Bei der Reduktion spaltet sich die Base in Pyrrolidin und Methylmercaptan, und bei geeigneter Oxydation entsteht Methylsulfonsäure. Die Methylgruppe muß also in der Base mit Schwefel verbunden sein.

Wird das Methyl-pseudothiopyrrolidon vorsichtig in trocknem Äther mit Jodwasserstoff behandelt, so bildet sich das gleiche Salz, das durch Anlagerung von Jodmethyl an Thiopyrrolidon entsteht, ohne daß wir ein Zwischenprodukt beobachten konnten. Es kommen also für diesen Körper die beiden Formeln V und VI in Betracht, von denen vielleicht die erste den Vorzug verdient, weil das Salz saure Reaktion zeigt.

V.  VI. 

Das Methyl-pseudothiopyrrolidon addiert nochmals Methyljodid, und das Additionsprodukt liefert beim Zersetzen mit Alkalien eine höchst unbeständige Base, welche sich spontan in 1-Methylpyrrolidon (VII)

und Methylmercaptan zersetzt, so daß also für das Jodmethylat die Formel VIII anzunehmen ist.

$$\text{VII.}\quad \begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ \vert \qquad\quad >N.CH_3 \\ CH_2-CO \end{array} \qquad \text{VIII.}\quad \begin{array}{l} CH_2-CH_2 \quad CH_3 \\ \vert \qquad\quad \geqslant N \lt J \\ CH_2-C-S-CH_3 \end{array} .$$

Experimentelles.

Darstellung und Eigenschaften des Thiopyrrolidons.

17 g Pyrrolidon werden in 70 g Xylol gelöst und mit 9 g Phosphorpentasulfid unter beständigem Umrühren $^1/_2$ Stunde bis fast zum Sieden erhitzt, die gelbe Flüssigkeit heiß filtriert und der zähe, braune Rückstand mehrmals mit Xylol ausgekocht. Beim Erkalten krystallisieren reichliche Mengen des Produkts aus, und durch Eindampfen der Mutterlauge werden noch weitere Krystallisationen erzielt. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 75 % der theoretisch möglichen Menge; es ist gelb gefärbt und wird durch Umkrystallisieren aus heißem Xylol unter Zusatz von Tierkohle farblos erhalten.

0.1565 g Sbst.: 0.3558 g $BaSO_4$.

C_4H_7NS. Ber. S 31.68. Gef. S 32.08.

Das ganz reine Produkt schmilzt etwas höher als früher angegeben, nämlich bei 116° (früher 114°). Es ist in warmem Wasser leicht löslich und läßt sich daraus umkrystallisieren. Bei längerem Erwärmen der Lösung tritt milchige Trübung unter Abscheidung von Schwefel ein. Sehr leicht löst sich die Substanz in Chloroform, Aceton Essigester und Eisessig, auch Alkohol löst in der Kälte leicht auf, ebenso heißes Benzol und Xylol; aus dem letzteren krystallisiert beim Erkalten weitaus die meiste Substanz in farblosen Nadeln aus. Bei 23° löst sich 1 Teil in ca. 21 Teilen Benzol. Schwer löslich ist die Substanz in Schwefelkohlenstoff, noch schwerer in Ligroin; die gesättigte Benzollösung wird durch Ligroin sofort krystallinisch gefällt.

Pseudothiopyrrolidon-methyläther.

Darstellung über das Kaliumsalz. — Eine 10-prozentige Benzollösung von Thiopyrrolidon wurde mit etwas weniger als der auf ein Atom berechneten Menge Kaliummetall am Rückflußkühler bis zur vollständigen Umsetzung erwärmt. Nach dem Erkalten wurde filtriert, mit Benzol nachgewaschen und im Vakuum getrocknet.

5 g dieses Produkts wurden mit 20 g reinem Äther und 7 g Jodmethyl $^1/_2$ Stunde geschüttelt, dann vom gebildeten Jodkalium abfiltriert und der Äther abdestilliert. Es blieb ein Öl, das bei 750 mm Druck bei 170° überdestillierte; da es auch in seinen übrigen Eigenschaften

völlig mit dem unten beschriebenen Produkt übereinstimmt, so haben wir auf eine Analyse verzichtet.

Darstellung über das Jodmethylat. — Werden 6 g Thiopyrrolidon, 30 g Benzol und 15 g Jodmethyl gemischt, so tritt zunächst allmählich Lösung ein, diese trübt sich dann wieder, und nach 24-stündigem Stehen ist das Ganze zu einem weißen Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle werden abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute kam der theoretisch möglichen Menge beinahe gleich. Zur Analyse wurde das Salz durch Lösen in Alkohol und Fällen mit reinem Äther umkrystallisiert.

0.2991 g Sbst.: 0.2892 g Ag J.

$C_5H_{10}NSJ$. Ber. J 52.22 Gef. J 52.25.

Das Salz bildet weiße, sehr hygroskopische, verfilzte Nadeln von unangenehmem Geruch, welche sich an der Luft alsbald gelb färben. Schmp. 139°. In Wasser und warmem Alkohol ist das Salz sehr leicht löslich, die wäßrige Lösung reagiert auf Lackmus schwach sauer.

Zur Darstellung des Methylpseudothiopyrrolidons wurde die Lösung des Salzes in der Hälfte seines Gewichtes Wasser solange mit einer konzentrierten Kalilauge (1:1) tropfenweise versetzt, bis die anfangs beim Umschütteln verschwindende Trübung blieb; dann wurde festes Kaliumcarbonat zugesetzt und das über der wäßrigen Flüssigkeit abgeschiedene Öl abgehoben. Die erstere wurde noch mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit dem Öl vereinigt. Beim Abdestillieren des Äthers blieb ein gelbbraunes Rohprodukt, welches fast in der ganzen Menge bei 170° (755 mm Druck) überdestillierte.

0.3215 g Sbst.: 0.6171 g CO_2, 0.2335 g H_2O. — 0.1934 g Sbst.: 23.1 ccm (26°, 751 mm). — 0.1505 g Sbst.: 0.3125 $BaSO_4$

C_5H_9NS. Ber. C 52.17, H 7.82, N 12.20, S 27.8.

Gef. » 52.34, » 8.07, » 13.09, » 28.5.

Der Pseudothiopyrrolidonmethyläther ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmem, zugleich an Mercaptan und Pyrrolidin erinnerndem Geruch. In Wasser ist das Öl nur schwer löslich, die Lösung reagiert stark alkalisch; leicht löst es sich in verdünnten Säuren, und es wird daraus durch Alkalien wieder ölig abgeschieden; ebenfalls leicht löslich ist es in Äther, Benzol, Chloroform.

Reduktion des Methyl-pseudothiopyrrolidons.

Die Reduktion kann sowohl mit Zinkstaub und Essigsäure, als (in schwefelsaurer Lösung) elektrolytisch durchgeführt werden.

Reduktion mit Zink und Essigsäure. — 5 g Base wurden in 60 ccm 50-prozentiger Essigsäure gelöst und mit 30 g Zinkstaub

in einem Rundkolben auf dem Wasserbade erwärmt, welcher mit einer mit gesättigter Quecksilbercyanidlösung beschickten Vollhard'schen Vorlage verbunden war. Nach kurzer Zeit begann in der letzteren die Abscheidung eines weißen, flockigen Niederschlags, und nach 3½ Stunden war dieselbe beendet.

Die Menge des Niederschlags betrug nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum 5.5 g, und seine Eigenschaften stimmten mit einem auf die übliche Art hergestellten Quecksilbermethylmercaptid vollkommen überein, so z. B. brauchten beide Präparate übereinstimmend ca. 70 Teile siedenden Amylalkohols zur Lösung. Zum Überfluß haben wir das aus Alkohol umkrystallisierte Produkt analysiert.

0.9204 g Sbst.: 0.7212 g HgS.

$C_2H_6S_2Hg$. Ber. Hg 68.0. Gef. Hg 67.6.

Die in dem Erhitzungsgefäß verbliebene Reaktionsmasse wurde vom ungelösten Zink abgesaugt, das Filtrat mit überschüssigem Kali versetzt und destilliert, das Destillat mit Salzsäure angesäuert und verdampft. Es blieben 3 g eines braunen Sirups, der, mit festem Kaliumhydroxyd destilliert, eine wasserhelle, bei 88° siedende Base lieferte; sie wurde mit Bariumoxyd getrocknet und ging dann wieder bei 88° (754 mm Druck) über. Ausbeute 0.6 g.

0.1036 g Sbst.: 0.2597 g CO_2, 0.1178 g H_2O.

C_4H_9N. Ber. C 67.6, H 12.70.
Gef. » 68.3, » 12.64.

Das Produkt zeigt den charakteristischen Geruch der Pyrrolidinbase, und da von Ladenburg[1]) der Sdp. 86.5—88° angegeben ist, so ist an der Identität unseres Produktes mit Pyrrolidin nicht zu zweifeln.

Elektrolytische Reduktion. — Die Reduktion wurde in 30-prozentiger Schwefelsäure als Lösungsmittel in dem mehrfach beschriebenen Apparat, an präparierten Bleikathoden, unter Kühlung mit fließendem Wasser vorgenommen. Die aus dem Kathodenraum entweichenden Gase wurden in Quecksilbercyanidlösung geleitet. Die Reduktion von 2 g der Base in 20 ccm Schwefelsäure war bei einer Stromstärke von 2.4 Amp. in 5/4 Stunden beendet. Wieder hatten sich in der Vorlage reichliche Mengen Quecksilbermethylmercaptid abgeschieden. Die saure Kathodenflüssigkeit wurde wie oben verarbeitet und lieferte wieder scharf bei 88° siedendes Pyrrolidin.

0.1755 g Sbst.: 0.4375 g CO_2, 0.2033 g H_2O.

C_4H_9N. Ber. C 67.6, H 12.7.
Gef. » 67.6, » 12.9.

---

[1]) Ladenburg und Petersen, diese Berichte **21**, 291 [1888].

Oxydation des Methyl-pseudothiopyrrolidons.

1 g der Base, in 50 ccm Wasser gelöst, wurde unter Umrühren allmählich mit einer 3-prozentigen Kaliumpermanganatlösung versetzt und zwar so, daß eine neue Menge erst nach Verschwinden der Färbung eingetragen wurde. Die Reaktion verlief anfangs langsam, später schneller. Bis zur bleibenden Rötung wurden 150 ccm der Permanganatlösung verbraucht. Der Braunsteinniederschlag wurde abgesaugt, mit heißem Wasser sorgfältig gewaschen, das gelbe alkalische Filtrat mit Schwefelsäure genau neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Der krystallinische Rückstand wurde mit viel Alkohol ausgekocht; derselbe hinterließ beim Abdampfen 1.2 g einer Krystallmasse, welche nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde, wobei sie in farblosen, seidenglänzenden, faserigen Krystallen erhalten wurde.

0.1475 g Sbst.: 0.0975 g K_2SO_4. — 0.1696 g Sbst.: 0.2906 g $BaSO_4$.

CH_3O_3SK. Ber. K 29.2, S 23.9.
Gef. » 29.3, » 23.5.

Durch Zusammensetzung und Eigenschaften erweist sich die Substanz identisch mit dem von Kolbe[1]) beschriebenen methylsulfonsauren Kalium. Das bei der Oxydation, vermutlich als zweites Produkt, entstandene Pyrrolidon haben wir nicht zu isolieren versucht.

Methylpseudothiopyrrolidon-jodmethylat.

Die Addition von Jodmethyl an Methylpseudothiopyrrolidon verläuft bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich langsam. Wir haben die Base mit der doppelten Menge Jodmethyl 24 Stunden stehen gelassen und dann im Vakuum das überschüssige Methyljodid abgetrieben; der Rückstand wurde direkt analysiert.

0.5964 g Sbst.: 0.5412 g AgJ.

$C_6H_{12}NSJ$. Ber. J 49.1. Gef. J 49.06.

Das Salz bildet weiße, sehr hygroskopische, verfilzte Nadeln von unangenehmem Geruch. Schmp. 122°. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Äther, Benzol, Chloroform unlöslich. Beim Versuch, es durch Fällen aus der alkoholischen Lösung mit Äther umzukrystallisieren, trat Zersetzung ein.

Spaltung des Jodmethylates mit Alkali.

Wird die wäßrige Lösung mit Alkali versetzt, so tritt im ersten Moment ein farbloses Öl als weiße Trübung auf, das sich aber sofort unter Bildung von 1-Methylpyrrolidon und Methylmercaptan zersetzt. Der Versuch wurde mit 12 g des Jodmethylats, gemischt mit 30 ccm Wasser, in einem Fraktionier-

[1]) Ann. d. Chem. **54**, 174.

kolben dermaßen ausgeführt, daß die berechnete Menge (50 ccm) Normalkalilauge tropfenweise zugesetzt wurde. Jeder Tropfen erzeugte eine Trübung, die alsbald wieder verschwand. Es wurde dann im Wasserbade erwärmt, bis die Gasentwicklung aufgehört hatte. Das entwickelte Methylmercaptan verflüssigte sich zum großen Teil in einer mit Eis gekühlten Vorlage und wurde zum anderen Teil in einer mit Quecksilbercyanidlösung beschickten Vorlage als Methylmercaptid gefällt. Schließlich wurde auch der verflüssigte Teil in diese Vorlage übergetrieben und der Niederschlag nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol umkrystallisiert.

0.2480 g Sbst.: 0.1978 g HgS. — 0.2480 g Sbst.: 0.3995 g $BaSO_4$.

$C_2H_6S_2Hg$. Ber. Hg 68.0, S 21.8.

Gef. » 68.5, » 22.1.

Die im Fraktionierkolben verbliebene alkalische Flüssigkeit schied beim Sättigen mit Kaliumcarbonat ein dickes, violettes Öl ab; dieses wurde nach längerem Stehen abgehoben und die wäßrige Flüssigkeit mehrmals mit Benzol extrahiert. Die Benzollösung wurde mit dem Öl vereinigt, mit Kaliumcarbonat getrocknet und fraktioniert. Nach dem Abdampfen des Benzols blieben 4 g eines braunen Öls von hohem Siedepunkt, welches bis zum letzten Tropfen unter 205° überging, die Hauptmenge zwischen 198° und 202°.

0.1403 g Sbst.: 17.5 ccm N (18°, 747.5 mm).

C_5H_9ON. Ber. N 14.14. Gef. N 14.17.

Das Öl stimmte in allen Eigenschaften mit dem aus Pyrrolidonkalium erhaltenen Methyl-pyrrolidon[1]) überein und lieferte bei der Barytspaltung Methylaminobuttersäure vom Schmp. 145°.

---

383. Frédéric Reverdin: Nitrierung einiger Derivate des p-Amino-phenols.

[Fortsetzung unter Mitwirkung von Fritz Dinner.]

(Eingegangen am 31. Mai 1907.)

Um die früher schon von dem einen von uns und verschiedenen Mitarbeitern über den nämlichen Gegenstand veröffentlichten Untersuchungen[2]) weiter fortzusetzen, haben wir unter wechselnden Bedingungen die Nitrierung von Derivaten des p-Aminophenols, die an der Hydroxylgruppe den Acetyl- oder Benzoylrest und an der Aminogruppe den Toluolsulfonylrest enthalten und umgekehrt, studiert.

Wir haben diese Derivate, von denen, soviel wir wissen, nur eins bekannt ist, nach den folgenden Verfahren dargestellt.

---

[1]) Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

[2]) Diese Berichte **37**, 4452 [1904]; **38**, 1593 [1905]; **39**, 125, 2697 und 3793 [1906].

Das

1-*O*-Acetyl-4-*N*-toluolsulfonyl-aminophenol,

$$C_7H_7.SO_2.HN\langle\quad\rangle O.C_2H_3O,$$

wurde dargestellt, indem wir bei Wasserbadtemperatur das *N*-Toluolsulfonyl-aminophenol von Ullmann und Tröger[1]) mit Essigsäureanhydrid acetylierten.

Der erhaltene Körper wurde durch wiederholtes Krystallisieren aus Essigsäure und verdünntem Alkohol in Gegenwart von Tierkohle rein erhalten. Er bildet leicht rosa gefärbte Blättchen vom Schmp. 138—139°, die sich fettig anfühlen.

0.185 g Sbst.: 7.95 ccm N (12°, 736 mm).

$C_{15}H_{15}O_4SN$. Ber. N 4.59. Gef. N 4.88.

Dieser Körper ist in der Kälte in Natriumcarbonat unlöslich, löst sich aber darin in der Wärme auf, indem Verseifung eintritt; er ist schon in der Kälte in verdünnter Natronlauge, die ihn ebenfalls sofort verseift, löslich. Der Körper läßt sich ferner auf dem Wasserbade mit konzentrierter Schwefelsäure verseifen; er ist in der Kälte leicht löslich in Eisessig und in Alkohol; aus diesen Lösungen kann er mit Wasser wieder ausgefällt werden.

Das

1-*O*-Benzoyl-4-*N*-toluolsulfonyl-aminophenol[2]),

$$C_7H_7.SO_2.HN\langle\quad\rangle O.C_7H_5O,$$

wurde dargestellt, indem wir auf das in einem kleinen Überschuß von verdünnter Natronlauge aufgelöste *N*-Toluolsulfonyl-aminophenol Benzoylchlorid einwirken ließen.

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] **51**, 438 [1893].

[2]) In einer früher veröffentlichten Abhandlung haben wir das *O*-Benzoyl-*N*-acetylaminophenol mit dem Schmp. 171° beschrieben; seither haben wir Kenntnis erhalten von den Untersuchungen von Bishop Tingle und Williams, welche kurz nach unserer ersten Veröffentlichung*) in Amerika erschienen sind**); in der betreffenden Mitteilung ist dieselbe Verbindung mit dem Schmp. 166.5° beschrieben.

Die Untersuchung der beiden Produkte, die wir gegenseitig ausgetauscht haben, hat einerseits Tingle und Williams, andererseits mir erlaubt zu konstatieren, daß die Verbindungen vollkommen identisch sind.

Die Verschiedenheit der angegebenen Schmelzpunkte stammt ohne Zweifel von den Thermometern oder von der Art der Ablesung.

*) Archives des Sc. Phys. et Nat. Genève **22**, 449 [1906].

) Amer. Chem. Journ. **37, 52 [1907].

Der nach einiger Zeit sich bildende Niederschlag wurde gereinigt durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol, dann wurde er mit Eisessig bei Gegenwart von Tierkohle gekocht und in die Lösung nach dem Filtrieren Wasser gegossen. Dann wurde wieder gekocht, bis eine Lösung entstand, welche den gesuchten Körper in Form von Nädelchen vom Schmp. 170° ausschied.

0.208 g Sbst.: 7.1 ccm N (12°, 737 mm).

$C_{20}H_{17}O_4SN$. Ber. N 3.82. Gef. N 3.92.

Dieser Körper ist löslich in Alkohol, Eisessig, heißem Benzol, weniger in kaltem, schwer in Ligroin. Er ist löslich in der Wärme in Natronlauge, indem Verseifung eintritt unter Bildung von *N*-Toluolsulfonyl-aminophenol, unlöslich in Natriumcarbonatlösung. Konzentrierte Schwefelsäure verseift ihn nicht in der Kälte.

Das

1-*O*-Toluolsulfonyl-4-*N*-acetyl-aminophenol,



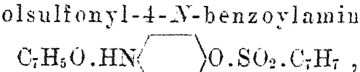
ist schon von Bamberger und Rising[1]) dargestellt worden, indem sie 1-*O*-Toluolsulfonyl-aminophenol acetylierten.

Wir haben es erhalten, indem wir umgekehrt *p*-Toluolsulfochlorid auf *N*-Acetyl-4-aminophenol in Gegenwart von Natriumcarbonat einwirken ließen und die Reaktionsmasse einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmten.

Der gebildete Körper erwies sich als identisch mit demjenigen, der schon von Bamberger und Rising beschrieben worden ist. Er bildet Nadeln vom Schmp. 146°, ist unlöslich in Natriumcarbonatlösung, sowie in verdünnter Natronlauge und wird in der Kälte von konzentrierter Schwefelsäure nicht verseift.

Das

1-*O*-Toluolsulfonyl-4-*N*-benzoylamino-phenol,



erhielten wir durch Einwirkung von *p*-Toluolsulfochlorid auf Benzoyl-*p*-aminophenol bei Wasserbadtemperatur in Gegenwart eines kleinen Überschusses von verdünnter Natronlauge.

Das Reaktionsprodukt bildete sich in Form eines weißen Niederschlages, der filtriert und mit Wasser gewaschen wurde. Er wurde zur Reinigung mit Alkohol, in dem er sehr schwer löslich ist, behandelt und in der Kälte filtriert.

[1]) Diese Berichte **34**, 237 [1901].

Der in Alkohol unlösliche Teil wurde aus wenig Eisessig umkrystallisiert.

Der gereinigte Körper bildet weiße Nadeln vom Schmp. 218°.

0.23 g Sbst.: 8.1 ccm N (13°, 721 mm).

$C_{20}H_{17}O_4SN$. Ber. N 3.82. Gef. N 3.94.

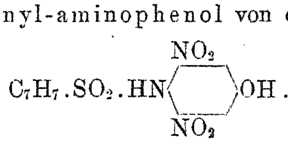
Dieser Körper ist ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in der Wärme in Eisessig, weniger in der Kälte, schwer löslich in Ligroin, ebenso in Benzol. Er ist unlöslich in Natriumcarbonat und in verdünnter Natronlauge in der Kälte; kalte konzentrierte Schwefelsäure bewirkt keine Verseifung.

Diese vier Verbindungen wurden nun vergleichsweise der Nitrierung unter verschiedenen Bedingungen unterworfen, worüber wir jetzt berichten werden.

Nitrierung des 1-*O*-Acetyl-4-*N*-toluolsulfonyl-aminophenols vom Schmp. 138—139°.

Dieses Produkt wurde nitriert, indem wir 5 g desselben in 25 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 bei 0° bis —10° nach und nach eintrugen. Nachdem alles zugegeben war, ließ man die Temperatur auf 0° steigen und goß dann die Reaktionsmasse in Eiswasser. Man kann auch ohne Schaden die Temperatur vor dem Ausgießen einige Grade über Null steigen lassen, aber es wurde bemerkt, daß in jedem Fall von 15° an eine Gasentwicklung stattfindet und eine Zersetzung beginnt. Der Niederschlag wurde nach dem Filtrieren und Waschen wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, bis Konstanz der Schmelzpunkte erreicht war.

Das so erhaltene Produkt ist in der Kälte löslich in Natronlauge und löst sich nach kurzer Zeit auch in einer kalten Natriumcarbonatlösung vollständig auf; es ist also an der Hydroxylgruppe verseift und entspricht, wie aus unseren Beobachtungen ersichtlich ist, einem Dinitro-toluolsulfonyl-aminophenol von der Formel:



Der gereinigte Körper krystallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 157—158°.

0.1908 g Sbst.: 20.3 ccm N (16°, 741 mm).

$C_{13}H_{11}O_7SN_3$. Ber. N 11.83. Gef. N 12.02.

Dieser Körper ist in der Wärme leicht löslich in Alkohol, weniger in der Kälte; er ist löslich in Essigsäure, nicht sehr löslich in Benzol, schwer in Ligroin.

Wird er ungefähr eine Stunde auf dem Wasserbade mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, so liefert er das Dinitro-aminophenol vom Schmp. 231°, das schon bekannt ist und folgende Konstitution besitzt: $C_6H_2(OH).(NO_2).(NO_2).(NH_2) = 1:3:5:4$. Nach unseren früheren Untersuchungen ist es sehr wahrscheinlich, daß wegen der Stellung der Nitrogruppen die Verseifung erst nach der Nitrierung stattfand; wenn das nicht so wäre, so würden die Nitrogruppen sich in der Stellung 2.6 befinden.

Wenn man übrigens unter gleichen Bedingungen das *N*-4-Toluolsulfonyl-aminophenol der Nitrierung unterwirft, so tritt während der Reaktion so leicht Zersetzung ein, daß man sich kaum denken kann, daß die Nitrierung nach der Verseifung stattgefunden hätte.

Wir haben auch, allerdings ohne Erfolg, das 1-*O*-Acetyl-4-*N*-toluolsulfonyl-aminophenol vermittels einer Mischsäure zu nitrieren versucht, die schon in früheren Versuchen angewandt wurde und sich aus 45 % Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.4 und 55 % konzentrierter Schwefelsäure zusammensetzte.

Selbst wenn man 2 g dieses Körpers in der Kälte in 20 ccm Schwefelsäure auflöste und zu dieser Lösung bei —10° nach und nach 2.5 ccm Mischsäure zugab, so entstand doch eine Gasentwicklung, sobald alle Säure zugegeben war, und es trat beim Eingießen der Reaktionsmasse in Eiswasser Zersetzung ein. Trotzdem wir einige Versuche gemacht haben, indem wir bald die Temperatur variieren ließen, bald die Menge Schwefelsäure, zersetzte sich das erhaltene Produkt immer wieder, so daß wir darauf verzichteten, diese Methode näher zu prüfen.

Durch Einwirkung von obiger Mischung auf 1-*O*-Acetyl-4-*N*-toluolsulfonyl-aminophenol, das in Essigsäureanhydrid aufgelöst war (für 3.2 g des Produktes wurden angewendet 16 ccm Essigsäureanhydrid und 4 ccm der Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure) bei einer Temperatur von unter 0°, erhielten wir ein in kalter Natriumcarbonatlösung unlösliches Produkt.

Aus diesem gewannen wir eine nicht nitrierte Substanz, die aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 145—146° krystallisierte und 4.81 % Stickstoff enthielt; über deren Natur sind wir aber noch nicht im reinen.

Die in der Mutterlauge der Krystallisation enthaltene Substanz gab nach der Verseifung mit Schwefelsäure Dinitro-aminophenol ($OH:NO_2:NO_2:NH_2 = 1:3:5:4$) begleitet von einer kleinen Menge Mononitro-aminophenol ($OH:NO_2:NH_2 = 1:3:4$).

Als wir bei dieser Operation Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 anwandten statt Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 und einen Überschuß der Mischsäure (6 ccm), konnten wir keine krystallinische Substanz aus der Reaktionsmasse gewinnen; das ebenfalls in kalter Natriumcarbonatlösung unlösliche Produkt, welches direkt verseift

wurde, ergab eine Mischung, die hauptsächlich Dinitro-aminophenol enthielt und nur eine kleine Menge Mononitro-aminophenol.

Nitrierung des 1-*O*-Benzoyl-4-*N*-toluolsulfonyl-aminophenols vom Schmp. 170°.

Wenn man diese Verbindung unter denselben Bedingungen wie das entsprechende Acetylderivat mit Salpetersäure allein nitriert, so erhält man eine Substanz, die am Hydroxyl nicht verseift ist; sie ist in der Kälte in Natriumcarbonatlösung und verdünnter Natronlauge unlöslich, löst sich aber darin in der Wärme mit roter Färbung auf; sie ist wenig löslich in Benzol, löslich in Aceton und heißem Toluol, ebenso in heißer Essigsäure, woraus sie beim Erkalten ausfällt; sie krystallisiert aus verdünntem Alkohol in glänzenden, leicht gelblich gefärbten Nadeln, welche sich beim Trocknen auf dem Wasserbad in ein gelbliches Pulver vom Schmp. 189—190° verwandeln.

Dieses Produkt gibt bei der Verseifung mit Schwefelsäure Dinitro-aminophenol ($OH:NO_2:NO_2:NH_2 = 1:3:5:4$), und da es andererseits nach dem Resultat der Analyse einem Tetranitroderivat entspricht, so kommt ihm ohne Zweifel folgende Formel zu:

$$C_7H_6(NO_2).SO_2.HN\langle\overset{NO_2}{\underset{NO_2}{\bigcirc}}\rangle OC_7H_4O(NO_2).$$

0.1146 g Sbst.: 13.8 ccm N (13°, 714 mm).

$C_{20}H_{13}O_{12}SN_5$. Ber. N 12.79. Gef. N 13.29.

Die Versuche mit der Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure ergaben dasselbe negative Resultat wie bei dem entsprechenden Acetylderivat.

Die Nitrierung mit der Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure in Gegenwart von Essigsäureanhydrid, wobei Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 oder 1.52 verwendet wurde, verlief im ersten Fall unvollständig.

Aber der Teil des Produktes, der nitriert worden war, lieferte bei der Verseifung als Derivat des *p*-Aminophenols nur das Mononitroderivat ($OH:NO_2:NH_2 = 1:3:4$).

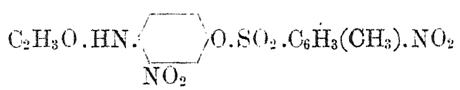
Auch im zweiten Fall ergab die Reaktion, obgleich sie heftig verlief und Vorsicht verlangte, ein Produkt, welches bei der Verseifung nur Mononitro-aminophenol lieferte.

Nitrierung des 1-*O*-Toluolsulfonyl-4-*N*-acetyl-aminophenols vom Schmp. 146°.

Als wir dieses Derivat wie die vorhergehenden mit Salpetersäure allein und auch mit der Mischung von Schwefelsäure und Salpeter-

säure (D. 1.4) nitrierten, erhielten wir ein in der Kälte in Natriumcarbonatlösung unlösliches Produkt, das in der Wärme in verdünnter Natronlauge mit starker violettroter Färbung löslich war. Diese Substanz ist sehr löslich in heißem Alkohol, wenig löslich in kaltem, löslich in Essigsäure und Benzol, unlöslich in Ligroin; sie krystallisiert aus Alkohol in goldgelben, glänzenden Blättchen vom Schmp. 146°.

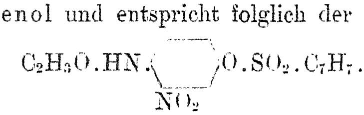
Dieses Produkt entspricht, wie die Resultate der Analyse und die Prüfung der mit Schwefelsäure gebildeten Verseifungsprodukte zeigen (Mononitroaminophenol, $OH : NO_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4$, und Nitrotoluol-*p*-sulfosäure), einem Dinitroderivat, das eine Nitrogruppe im Kern enthält und die zweite Nitrogruppe im Sulfotoluolrest. Es besitzt also die Formel:



0.2036 g Sbst.: 19 ccm N (15°, 728 mm). — 0.2382 g Sbst.: 23.6 ccm N (17°, 715 mm).

$C_{15}H_{13}O_8N_3S$. Ber. N 10.63. Gef. N 10.41, 10.75.

Bei der Nitrierung der in Essigsäureanhydrid gelösten Substanz mit der Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure (D. 1.4) erhielt man auch eine im Kern mononitrierte Verbindung, die aber keine Nitrogruppe in dem Sulfotoluolrest enthielt; dieses Produkt krystallisierte aus Alkohol in schwach gelben, glänzenden Blättchen vom Schmp. 134°. Es ist in der Kälte in Natriumcarbonatlösung unlöslich, ebenso in verdünnter Natronlauge, löst sich aber in dieser in der Wärme. Bei der Verseifung mit Schwefelsäure lieferte es Mono-nitro-amino-phenol und entspricht folglich der Formel:



0.1315 g Sbst.: 9.7 ccm N (9°, 720 mm).

$C_{15}H_{14}O_6N_2S$. Ber. N 8.0. Gef. N 8.35.

Die Mutterlaugen der Krystallisation ergaben nur eine kleine Menge von Produkten, welche, der Verseifung unterworfen, neben Mononitro-amino-phenol nur wenig Dinitroderivat lieferten.

Indem wir endlich in der Säuremischung die Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 durch eine solche vom spez. Gew. 1.52 ersetzten und mit einem Überschuß operierten, erhielten wir ein Reaktionsprodukt, das, direkt der Verseifung unterworfen, hauptsächlich Mononitro-amino-phenol und nur Spuren eines Dinitroderivats lieferte.

Wenn man indessen, nach der in der Kälte erfolgten Zugabe der Schwefelsäure und Salpetersäure, die Temperatur des Gemisches bis ungefähr auf 20° steigen ließ, so fand man in dem Reaktionsprodukte

nach der Verseifung ein größeres Verhältnis des Dinitroderivats als im vorhergehenden Falle.

E. Delétra hat auf unsere Bitte 1-*O*-Toluolsulfonyl-4-*N*-acetylaminophenol mit Acetylnitrat im Überschuß in Gegenwart von Essigsäureanhydrid bei einer Temperatur von $+5^0$ bis $+10^0$ nitriert. Es bildet sich in diesem Falle trotz der sehr aktiven Eigenschaften dieses neuen nitrierenden Agens, welches Amé Pictet und E. Khotinsky entdeckt haben, das oben beschriebene Mononitroderivat vom Schmp. 134^0 ohne eine Spur des Dinitroderivats.

Als man das Produkt vom Schmp. 146^0, von dem früher die Rede war und das eine Nitrogruppe im Toluolsulfonylrest und eine andere im Kern enthält, von neuem bei Zimmertemperatur mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.52 behandelte, gelang es nur mit Mühe, in einem kleinen Teil dieser Verbindung eine zweite Nitrogruppe in den Kern einzuführen: der größte Teil der Substanz erlitt keine Veränderung.

Nitrierung des 1-*O*-Toluolsulfonyl-4-*N*-benzoyl-aminophenols vom Schmp. 218^0.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 unter den gewöhnlichen Bedingungen auf 1-*O*-Toluolsulfonyl-4-*N*-benzoylaminophenol erhält man ein in Natriumcarbonatlösung und in Natronlauge in der Kälte unlösliches Produkt, welches sich aber in der Wärme in dieser mit roter Färbung löste. Diese Substanz fällt aus Essigsäure aus, krystallisiert aber schlecht, ist schwer löslich in Alkohol und Ligroin, löslich in Aceton und Toluol, ziemlich löslich in Benzol, schmilzt nicht glatt bei ungefähr 145—150°.

Das Resultat der Analyse und die Untersuchung der durch die Verseifung mit Schwefelsäure erhaltenen Produkte (Mononitroaminophenol, $OH:NO_2:NH_2 = 1:3:4$, Nitrotoluolsulfonsäure und *m*-Nitrobenzoesäure) beweisen, daß man es mit einem Trinitroderivat zu tun hat; dieses enthält im Kern nur eine Nitrogruppe, während die beiden anderen in den Toluolsulfonylrest und Benzoylrest eingetreten waren.

0.224 g Sbst.: 22.9 g N (15°, 728 mm).

$C_{20}H_{14}O_{10}N_4S$. Ber. N 11.19. Gef. N 11.41.

Die in Frage kommende Verbindung entspricht also der Formel:

$$C_7H_4O(NO_2).HN.\underset{NO_2}{\langle C_6H_3 \rangle}O.SO_2.C_7H_6.NO_2.$$

Bei der Verseifung des bei der Reindarstellung aus den Mutterlaugen gewonnenen Produktes fand man nur Spuren eines Dinitroderivats und hauptsächlich Mononitroderivat.

Bei der Nitrierung mit der Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure erhielten wir dasselbe Produkt.

Die Nitrierung mittels eines Gemisches von Essigsäureanhydrid und Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 oder 1.52 war dagegen eine sehr unvollständige. Ein erheblicher Teil des Produkts blieb unangegriffen, wahrscheinlich infolge der Tatsache, daß es in Essigsäureanhydrid sehr wenig löslich ist, und der geringe Teil des Produktes, der nitriert worden war, konnte nach der Prüfung des Verseifungsproduktes mit der Substanz identifiziert werden, welche wir sowohl mit Salpetersäure allein, als auch mit der Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure erhalten hatten.

Man versuchte auch, mit Acetylnitrat in Gegenwart von Essigsäureanhydrid zu nitrieren. Es zeigte sich aber, daß dieses nitrierende Agens in diesem Fall in der Kälte nicht besser als die Säuremischung in Gegenwart von Essigsäureanhydrid reagierte. Bei Wasserbadtemperatur dagegen bildete sich ein Körper, der, der Verseifung unterworfen, ein Gemisch von Mono- und Dinitro-aminophenol ergab.

Endlich bildete sich auch eine kleine Menge eines im Kern zweifach nitrierten Derivats, wenn man den dreifach nitrierten Körper vom Schmp. 145—150°, von dem schon die Rede war, der Nitrierung mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 unterwarf, wobei man die Temperatur bis 25° steigen ließ.

Die charakteristischen Färbungen, welche die verdünnte Natronlauge mit dem Mononitroaminophenol ($OH:NO_2:NH_2 = 1:3:4$) und dem Dinitroaminophenol ($OH:NO_2:NO_2:NH_2 = 1:3:5:4$) gibt, wurden in den Versuchen, von denen wir soeben gesprochen haben, mit Vorteil benutzt, um in dem Verseifungsprodukt die Anwesenheit der einen oder anderen oder beider dieser Verbindungen erkennen zu lassen. In der Tat gibt das Mononitroaminophenol mit verdünnter Natronlauge eine violettrote Färbung, die selbst nach dem Erwärmen fortbesteht, während das Dinitroaminophenol eine Pensée-Färbung gibt, die in der Kälte nach einiger Zeit, in der Wärme schneller verschwindet.

Es ist also leicht zu erkennen, indem man die gefärbten Lösungen sofort und nach einiger Zeit, in der Kälte und in der Wärme beobachtet, ob man es mit einem Mononitroderivat oder Dinitroderivat oder einem Gemisch beider zu tun hat.

Durch Beobachtung von Lösungstypen von bekanntem Gehalt kann man sogar annähernd die verhältnismäßigen Mengen beider Verbindungen in einem Gemisch schätzen.

Aus den Versuchen, von denen wir soeben gesprochen haben, und denjenigen, welche wir schon über den nämlichen Gegenstand veröffentlicht haben, geht hervor, daß, wenn in dem *p*-Aminophenol die Hydroxyl- und die Aminogruppe die Acetyl-, Benzoyl- oder Toluolsulfonylgruppen enthalten (zwei ähnliche oder zwei verschiedene Gruppen

in dem Molekül), je nach der Natur der substituierenden Radikale, die an die Hydroxyl- oder Aminogruppe gebunden sind, durch Nitrierung eine oder zwei Nitrogruppen in den Kern eintreten. Unter den studierten Bedingungen treten die Nitrogruppen immer in die *o*-Stellung in bezug auf die Aminogruppe ein, freilich unter der Voraussetzung, daß die verwendeten Agenzien nicht eine Verseifung an der Hydroxylgruppe hervorgerufen haben, bevor die Salpetersäure reagiert hat.

Ob eine oder zwei Nitrogruppen in den Kern eintreten, scheint mehr von der Natur des an die Aminogruppe gebundenen Restes abhängig zu sein als von den Bedingungen, unter welchen die Nitrierung ausgeführt wurde.

In dem Fall, wo eines der Wasserstoffatome der Aminogruppe durch Acetyl oder Benzoyl substituiert ist, tritt, welches auch das Nitrierungsverfahren sei, leicht und direkt nur eine Nitrogruppe ein.

Es tritt auch meistens eine Nitrogruppe in die Reste Benzoyl und Toluolsulfonyl ein.

Die verschiedenen Nitrierungsmethoden, die wir studiert haben, ergaben im allgemeinen ähnliche Resultate, indessen beobachtete man bei der Nitrierung in Gegenwart von Essigsäureanhydrid in einigen besonderen Fällen die Bildung von Körpern, die noch nicht untersucht sind und die sich von den gewöhnlichen Nitroderivaten unterscheiden.

Wir haben die Absicht, diese Untersuchungen noch mit anderen Derivaten des *p*-Aminophenols weiter zu verfolgen, um, wenn möglich, durch das Studium dieses besonderen Falles zu der noch ziemlich unvollkommenen Kenntnis der Nitrierung etwas beizutragen.

Anhang. In den mit Bucky ausgeführten Untersuchungen über die Nitrierung von Derivaten des *p*-Aminophenols und im besonderen der *p*-Acetamino-phenoxyessigsäure, die wir früher veröffentlicht haben[1]), sprachen wir von zwei jodierten Produkten. Wir hatten diese erhalten durch Zersetzung des Diazoderivats der Dinitro-aminophenoxyessigsäure, $C_6H_2(O.CH_2.COOH).(NO_2).(NO_2).(NH_2)(1:2:5:4)$, und waren über deren Natur damals noch nicht im klaren: neue Jodbestimmungen haben uns nunmehr gezeigt, daß ein Irrtum in den gegebenen Resultaten vorgekommen ist; das jodierte Produkt[2]) vom Schmp. 114—115° enthält in Wirklichkeit 40.79 % Jod anstatt der früher angegebenen Menge und entspricht also einem Dinitro-jod-phenol, $C_6H_2(OH).(NO_2).(NO_2).J(1:2:5:4)$, das zweite Produkt vom Schmp. 201—202° enthält 34.96 % Jod und entspricht der Dinitro-jod-phenoxyessigsäure, $C_6H_2(O.CH_2.COOH).(NO_2).(NO_2).J\ (1:2:5:4)$.

Genf. Universitätslaboratorium. Mai 1907.

---

[1]) Diese Berichte **39**, 2679 [1906]. [2]) Diese Berichte **39**, 2684 [1906].

384. C. Fredenhagen: Über die Emissionsursache der Bunsenflammenspektren. Entgegnung auf eine Kritik des Hrn. E. Baur[1]).

(Eingegangen am 6. Mai 1907.)

In seinem vor kurzem erschienenen Buche: »Kurzer Abriß der Spektroskopie und Colorimetrie« geht Hr. E. Baur auf S. 31 zunächst auf die Pringsheimsche[2]) Ansicht ein, »nach der Natrium und andere Metalle in der Flamme nur im Entstehungszustande leuchten sollen, wenn sie gerade durch die reduzierende Wirkung der Flamme aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt worden sind«, und fährt dann fort: »Neuerdings ist von Fredenhagen[3]) eine der Pringsheimschen entgegengesetzte Ansicht vertreten worden, wonach der in der Flamme vorhandene Sauerstoff die Flammenspektren der Alkalien hervorbringt infolge von Reaktionsluminescenz während der Verbrennung. Nun besteht im Innern der Bunsenflamme nach Haber und Richardt[4]) Wasserstoffgleichgewicht, die Temperatur bewegt sich zwischen 1500° und 1800°. Aus den Dissoziationskonstanten der Kohlensäure oder des Wassers kann man die zugehörige Konzentration des Sauerstoffs berechnen. Man findet dieselbe der Größenordnung nach durchschnittlich zu 10^{-8} Atmosphären. Für Natrium liegt nun zwar die Grenze der spektroskopischen Nachweisbarkeit in derselben Gegend; für alle anderen Metalle, die in bedeutend höherer Konzentration in der Flamme vorhanden sein müssen, als einem Partialdruck von 10^{-8} Atmosphären entspricht, um spektroskopisch sichtbar zu sein, reicht die im Innern der Bunsenflamme vorhandene Sauerstoffmenge aber nicht hin, so daß Oxydation als Ursache des Leuchtens so gut wie ausgeschlossen erscheint«.

Diese Kritik meiner Ansicht möchte ich nicht unwidersprochen lassen. Nach meiner Auffassung sind, wie Hr. Baur richtig bemerkt, die Bunsenflammenspektren als Reaktionsluminescenzspektren während der Vereinigung der betreffenden Stoffe mit Sauerstoff aufzufassen. Die wesentlichste Stütze meiner Ansicht liegt in der experimentell völlig sichergestellten Tatsache, daß die bekannten Bunsenflammenspektren nur in den Sauerstoffflammen, d. h. nur in solchen Flammen auftreten, in denen irgend ein Stoff, z. B. Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan oder Schwefel mit Sauerstoff verbrennt. In den Nichtsauerstoffflammen,

[1]) Bd. V des Handb. der angew. phys. Chem.: Leipzig 1907, Joh. Ambr. Barth.

[2]) Rapp, Congr. Phys. Paris **2**, 122–126 [1900].

[3]) Drudes Ann. **20**, 133 [1906]. [4]) Ztschr. für anorgan. Chem. **38**, 1.

z. B. in der Chlorwasserstoffflamme, bleiben diese Spektren aus, und ebenso kann man ihre Intensität in der gewöhnlichen Bunsenflamme weitgehend dadurch zurückdrängen, daß man Chlor, Brom, Jod oder Fluor in hinreichendem Überschuß in die Bunsenflamme einführt. Die in dieser Richtung von anderen Autoren und mir ausgeführten Versuche erstrecken sich besonders auf die Bunsenflammenspektren von Na, K, Li, Tl, Ca, Ba, Sr und Cu. Von diesen Metallen geben Na, K, Li und Tl in den Nichtsauerstoffflammen überhaupt keine charakteristischen Flammenfärbungen, während Ca, Ba und Sr und besonders Cu in ihnen besondere, von den Bunsenflammenspektren oder, allgemeiner gesagt, von den Sauerstoffflammenspektren völlig verschiedene Spektren emittieren[1]).

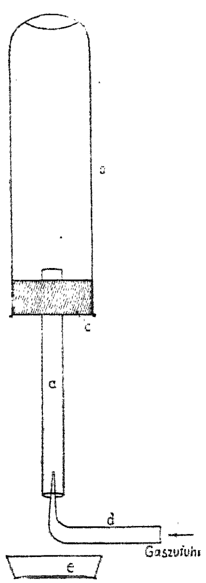
Auf diese Versuche geht Hr. Baur nun freilich — und von seinem Standpunkte aus auch mit einigem Rechte — mit keinem Worte ein, da er von vornherein die Richtigkeit des Ausgangspunktes meiner Auffassung bezweifelt, indem er durch die oben wiedergegebenen Ausführungen darzulegen sucht, daß in der Bunsenflamme die von mir vorausgesetzten Oxydationsvorgänge überhaupt nicht eintreten können. Mir scheinen diese Ausführungen jedoch in keiner Weise zutreffend zu sein, denn mit dem gleichen Rechte, mit dem Hr. Baur hier darlegt, daß in der Bunsenflamme Natrium nicht oxydiert werden könne, weil in der Bunsenflamme Wassergleichgewicht mit dem entsprechend geringen Sauerstoffdruck vorhanden ist, könnte er auch bezweifeln, daß Wasserstoff in der Bunsenflamme verbrennen könne. Der Irrtum des Hrn. Baur liegt eben darin, daß er zur Beurteilung der Vorgänge, die in der Bunsenflamme möglich sind, die Verhältnisse für ausschlaggebend hält, die in dem von der inneren und der äußeren Verbrennungszone begrenzten Inneren der Bunsenflamme vorhanden sind, während hierfür gerade die Verhältnisse in den beiden Verbrennungszonen selbst maßgebend sind, wie es dem Analytiker ja von der Anstellung der Flammenproben hinreichend bekannt ist. In der inneren, dem sog. Reduktionsraum entsprechenden Verbrennungszone werden nur solche Stoffe merklich oxydiert, deren Affinität zum Sauerstoff der des Wasserstoffs angenähert gleich oder überlegen ist, während in der äußeren Verbrennungszone, die dem sog. Oxydationsraume entspricht, auch Stoffe mit einer relativ geringen Verwandtschaft zum Sauerstoff der Oxydation verfallen. Die Alkalimetalle mit ihrer großen Affinität werden sich daher schon in der inneren Verbrennungszone oxydieren, während sich das Kupfer erst in der äußeren Verbrennungszone oxydieren wird.

---

[1]) Vergl. Fredenhagen, Drudes Ann. **20**, 133 [1906], woselbst auch weitere Literaturnachweise.

Nach meiner Auffassung müßten daher die Flammenfärbungen der Alkalimetalle schon in der inneren Verbrennungszone erscheinen, während die des Kupfers erst in der äußeren Verbrennungszone auftreten dürfte. Dies ist nun in der Tat der Fall, und es ist schon von A. Smithells[1]) ein sehr schönes Experiment zur Demonstrierung dieser interessanten Tatsache gegeben worden, die aber wohl erst durch meine Auffassung eine befriedigende Deutung erhält. Smithells benutzt zur Demonstration einen Bunsenbrenner, bei dem durch ein übergeschobenes weites Glasrohr die beiden Verbrennungszonen weit von einander getrennt sind, so daß man die Farbe der einen Verbrennungszone ohne den störenden Einfluß der anderen beobachten kann. Um die Flamme mit den Salzdämpfen zu speisen, bediente sich Smithells eines Zerstäubers. Nach dieser Richtung aber können wir mit Hilfe der neuesten Beckmannschen Methode zur Erzeugung der Flammenspektren[2]) zweckmäßiger verfahren.

Der ganze Apparat erhält dann die nebenstehend skizzierte Gestalt. *a* ist ein etwa 1.2 cm weites und 15 cm langes Glasrohr, über das der Kork *c* übergeschoben ist, der das etwa 4.5 cm weite und 20 cm lange und an seinem oberen Ende bis etwa auf 3 cm verjüngte Glasrohr *b* trägt. Das Gas wird durch ein passend ausgezogenes und rechtwinklig gebogenes Glasrohr *d* in das Rohr eingeführt und unter den ganzen Apparat das Schälchen *e* gesetzt, das Lösungen derjenigen Salze enthält, deren Flammenfärbungen man beobachten will. Beim Entzünden brennt der innere Kegel auf dem Rohr a und der äußere oben aus *b* heraus. Bei senkrechter Anordnung läßt sich durch Regulierung der Gaszufuhr leicht ein völlig ruhiges Brennen erzielen. Wenn man nun in dem Gefäß *e* eine Gasentwicklung ein treten läßt, so reißen die sich entwickelnden Gasbläschen Flüssigkeitsteilchen mit, die durch den in *a* aufsteigenden Luftstrom in die Flamme geführt werden und ihr die betreffenden Färbungen erteilen. Um die Flammenfärbungen zu erzielen, gibt man nach Beckmann in die Salzlösungen einige Stückchen verkupfertes Zink und einige Tropfen Säure, oder im Falle der Kupferlösungen einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd (das Kupfer würde durch das Zink ausgefällt werden), worauf



[1]) Phil. Mag. [V] **39**, 132 ff. [1895].

[2]) Ztschr. für physikal. Chem. **57**, 641 [1907].

zugleich mit der Gasentwicklung auch die Flammenfärbungen der mitgerissenen Salzteilchen auftreten.

Man kann sich auf diese Weise leicht durch den Versuch überzeugen, daß eine Kupferlösung den äußeren Kegel intensiv grün färbt, während der innere keine Farbänderung erleidet, und daß andererseits z. B. durch eine Lithiumlösung der innere Kegel intensiv rot gefärbt wird, während — wenigstens bei einer hinreichend verdünnten Lithiumlösung — der äußere Kegel nur noch eine schwache Färbung annimmt, zum Zeichen, daß das Lithium schon in der inneren Verbrennungszone zum weitaus größten Teile oxydiert ist.

Eine Lösung, die zugleich Lithium und Kupfersalz enthält, läßt mit Wasserstoffsuperoxyd beide Erscheinungen neben einander auftreten, so daß man eine Flamme mit einem roten inneren und einem grünen äußeren Kegel erhält. Dieser auch als Vorlesungsexperiment vorzüglich geeignete kleine Versuch widerlegt natürlich wieder vollständig die obige Baursche Kritik und läßt wohl kaum eine andere Deutung zu, als daß die Flammenspektren Reaktionsluminescenzspektren darstellen [1]).

Leipzig, 3. Mai 1907. Theoret.-physik. Institut.

---

385. Emil Fromm und Ph. Schmoldt: Über die Thiobenzoesäuren.

[Mitteilung aus dem Chem. Universitätslab. zu Freiburg i. Bg., Abteilung der Philosophischen Fakultät.]

(Eingegangen am 3. Juni 1907.)

Thiolbenzoesäure, $C_6H_5.CO.SH$.

Nach Engelhardt [2]) gewinnt man thiolbenzoesaures Natrium aus Benzoylchlorid und Schwefelnatrium:

$$C_6H_5.COCl + Na_2S = C_6H_5.CO.SNa + NaCl.$$

Die trockne Destillation dieses Natriumsalzes ergab einen längst bekannten Körper, nämlich Thionessal oder Tetraphenyl-thiophen, vom Schmp. 184°.

0.0659 g Sbst.: 0.0394 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{20}S$. Ber. S 8.24. Gef. S 8.18.

---

[1]) Siehe hierzu auch zwei soeben in der physikalischen Zeitschrift erschienene Artikel.

[2]) Ztschr. für Chemie 4, 355.

Durch Salzsäure kann man aus dem Natriumsalz die freie Thiolbenzoesäure nach Engelhardt[1]) darstellen und erhält sie als eine krystallinische, bei 24° schmelzende Substanz.

Thiolessigsäure, $CH_3.CO.SH$, wird durch Chlorzink in der Kälte angegriffen und in Tetraäthenylhexasulfid übergeführt[2]), Thiolbenzoesäure reagiert mit Chlorzink erst beim Erwärmen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Aus dem Reaktionsprodukt ließ sich kein dem Tetraäthenylhexasulfid entsprechender Körper, vielmehr nur Benzoesäure vom Schmp. 121° isolieren.

Benzoylsulfid, $(C_6H_5.CO)_2S$.

Nach Engelhardt[3]) gewinnt man Benzoylsulfid aus thiolbenzoesaurem Natrium und Benzoylchlorid:

$$C_6H_5.CO.SNa + ClCO.C_6H_5 = NaCl + C_6H_5.CO.S.CO.C_6H_5.$$

Viel einfacher erhält man diesen Körper, wenn man zwei Moleküle Benzoylchlorid auf ein Molekül Schwefelnatrium einwirken läßt:

$$2\,C_6H_5.COCl + Na_2S = 2\,NaCl + (C_6H_5.CO)_2S.$$

Das Benzoylsulfid wird aus Äther in großen prismatischen Krystallen vom Schmp. 48° erhalten.

0.1731 g Sbst.: 0.1617 g $BaSO_4$.

$(C_6H_5.CO)_2S$. Ber. S 13.2. Gef. S 12.83.

Benzoyldisulfid, $C_6H_5.CO.S.S.CO.C_6H_5$.

Engelhardt[3]) gewinnt Benzoyldisulfid durch Oxydation von thiolbenzoesaurem Natrium mittels Jod, Eisenchlorid oder Kupfersulfat, Cloez[4]) durch Oxydation von Thiolbenzoesäure an der Luft.

Wir fanden, daß man Benzoyldisulfid am leichtesten und reinsten erhält, wenn man eine Lösung von thiolbenzoesaurem Salz mit Ferricyankalium versetzt:

$$2\,C_6H_5.CO.SK + 2\,K_3Fe(CN)_6 = (C_6H_5.CO.S)_2 + 2\,K_4Fe(CN)_6.$$

Da sich das Disulfid auch aus sehr verdünnten Lösungen von Thiolbenzoaten mit Ferricyankalium niederschlagen läßt, so eignet sich diese Methode auch zum Nachweis der Thiolbenzoesäure.

Das Benzoyldisulfid gehört zu den Disulfiden mit benachbarten Doppelbindungen $R.\underset{\underset{x}{..}}{C}.S.S.\underset{\underset{y}{..}}{C}.R$, für welche die von Fromm aufge-

---

[1]) Ztschr. für Chem. **4**, 355.

[2]) Vergl. Bongartz, diese Berichte **19**, 2182 [1886], sowie Fromm und Mangler, diese Berichte **34**, 204, 2011 [1901].

[3]) Ztschr. für Chem. **4**, 357. [4]) Ann. d. Chem. **115**, 27.

stellten Regeln [1]) gelten. Daß das Verhalten des Benzoylsulfids gegen Ammoniak und Anilin diesen Regeln entspricht, haben schon Busch und Stern [2]) gezeigt. Nach diesen Autoren zerfällt Benzoyldisulfid durch Ammoniak in thiolbenzoesaures Ammonium, Benzamid und Schwefel, durch Anilin in Benzanilid Schwefel und Schwefelwasserstoff.

$$(C_6H_5.CO.S)_2 + 2\,NH_3 = C_6H_5.CO.SNH_4 + C_6H_5.CO.NH_2 + S,$$
$$(C_6H_5.CO.S)_2 + 2\,C_6H_5.NH_2 = 2\,C_6H_5.CO.NH.C_6H_5 + H_2S + S.$$

Es erübrigte noch, festzustellen, ob sich das Benzoyldisulfid auch gegen Alkali jenen Regeln entsprechend verhält.

2.74 g Benzoyldisulfid, in wenig Alkohol gelöst, werden am Rückflußkühler gekocht und tropfenweise mit 20 ccm Normal-Kalilauge versetzt. Beim Erkalten scheidet sich Schwefel aus, von dem abfiltriert wird. Im Filtrat kann man Thiolbenzoesäure mittels Ferricyankalium nachweisen. Beim Zusatz von Ferricyankalium wird die Thiolbenzoesäure als Benzoyldisulfid niedergeschlagen. Das alkalische Filtrat vom Benzoyldisulfid wird angesäuert und ausgeäthert und ergibt so eine kleine Menge Benzoesäure. Die Ausbeuten an den drei Spaltungsprodukten entsprechen ungefähr denen, die von der folgenden Gleichung gefordert werden:

$$(C_6H_5.CO.S)_2 + 2\,KOH = C_6H_5.CO.SK + C_6H_5.CO.OK + S + H_2O.$$

Demnach entspricht auch das Verhalten des Benzoyldisulfids gegen Kalilauge den oben erwähnten Spaltungsregeln der Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen.

Tolantetrasulfid, $C_{14}H_{10}S_4$.

Thiolbenzoesäure, Benzoylsulfid und Benzoyldisulfid liefern bei der trocknen Destillation die gleichen Zersetzungprodukte, nämlich Schwefelwasserstoff, Schwefel, Benzoesäure und eine neue Verbindung $C_{14}H_{10}S_4$, welche, aus Alkohol krystallisiert, bei 164° schmilzt. Diese neue Verbindung nennen wir Tolantetrasulfid; man gewinnt sie am besten aus Benzoyldisulfid.

0.2429 g ergaben in 10 g Naphthalin 0.6° Schmelzpunktserniedrigung.

$C_{14}H_{10}S_4$. Ber. M 306. Gef. M 283.

0.1427 g Sbst.: 0.2833 g CO_2, 0.063 g H_2O. — 0.1386 g Sbst.: 0.2763 g CO_2, 0.0517 g H_2O. — 0.1312 g Sbst.: 0.2634 g CO_2, 0.0389 g H_2O. — 0.1530 g Sbst.: 0.4734 g $BaSO_4$. — 0.1029 g Sbst.: 0.3135 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{10}S_4$.	Ber.	C 54.9,	H 3.3,	S 41.8.
	Gef.	» 54.14, 54.4, 54.75,	» 4.9, 4.1, 3.4,	» 42.5, 41.8.

Als diese Versuche ausgeführt wurden, war die Arbeit von Houben und Pohl [3]), in welcher das Disulfid der Thionthiolbenzoe-

[1]) Ann. d. Chem. **348**, 146. [2]) Diese Berichte **29**, 2150 [1896].

[3]) Diese Berichte **39**, 3219 [1906].

säure beschrieben ist, noch nicht bekannt. Man konnte daher eine Verbindung, welche nach Molekulargewichtsbestimmung und Analysen der Formel $C_{14}H_{10}S_4$ entsprach, wohl für das Disulfid der Dithiobenzoesäure, $C_6H_5.CS.S.S.SC.C_6H_5$, halten.

Ein solches Disulfid mußte den Spaltungsregeln unterliegen, welche für alle Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen gelten[1]), d. h. es müßte von Ammoniak, Aminen und Alkalien unter Abspaltung elementaren Schwefels zerlegt werden.

Unser Tolantetrasulfid ist aber gegen Ammoniak und Anilin durchaus beständig und kann sogar aus siedendem Anilin unverändert umkrystallisiert werden.

Von Alkali wird Tolantetrasulfid allerdings angegriffen. Beim Kochen von Tolantetrasulfid mit alkoholischer Kalilauge spaltet sich auch Schwefel ab, die Spaltung verläuft aber nicht so, wie man sie vom Disulfid der Dithiobenzoesäure erwarten sollte:

$$(C_6H_5.CS.S)_2 + 2\,KOH = C_6H_5.CS.SK + C_6H_5.CS.OK + S + H_2O,$$

sondern liefert außer Schwefel nur ein neutrales Produkt vom Schmp. 184°, dieses aber quantitativ. Das neutrale Produkt ist aber nichts anderes als das längst bekannte Thionessal oder Tetraphenylthiophen.

0.1059 g Sbst.: 0.3367 g CO_2, 0.0490 g H_2O. — 0.07 g Sbst.: 0.0414 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{20}S$.	Ber. C 86.6,	H 5.16,	S 8.24.
	Gef. » 86.9,	» 5.16,	» 8.12.

Demnach verläuft die Reaktion lediglich nach der Gleichung:

$$2\,C_{14}H_{10}S_4 = C_{28}H_{20}S + 7\,S.$$

Dies ist übrigens die erste Darstellungsmethode von Thionessal, welche bei niedriger Temperatur verläuft, alle anderen Darstellungsmethoden dieses Stoffes sind pyrogene.

Ein Disulfid der Dithiobenzoesäure mußte durch Wasserstoff in statu nascendi zu Dithiobenzoesäure reduziert werden; unser Tolantetrasulfid wird allerdings von Reduktionsmitteln sogleich angegriffen, liefert aber nur Schwefelwasserstoff und Thionessal:

$$2\,C_{14}H_{10}S_4 + 7\,H_2 = C_{28}H_{20}S + 7\,H_2S.$$

Ebenso wird Tolantetrasulfid durch Destillation über Kupferpulver in Thionessal übergeführt.

$$2\,C_{14}H_{10}S_4 + 7\,Cu = C_{28}H_{20}S + 7\,CuS.$$

Nach dem Erscheinen der oben erwähnten Arbeit von Houben und Pohl ist übrigens ohnehin kein Zweifel mehr möglich, daß Tolan-

[1]) Ann. d. Chem. **348**, 146.

tetrasulfid nicht mit Thiobenzoyldisulfid identisch ist. Ersteres ist farblos, letzteres tiefrot gefärbt; ersteres schmilzt bei 164°, letzteres bei 92.5°; ersteres löst sich schwer, letzteres leicht in Alkohol.

Wenn man nun versucht, für das Tolantetrasulfid eine Konstitutionsformel aufzustellen, so wird wohl nichts anderes übrig bleiben, als anzunehmen, daß bei der trocknen Destillation der Thiolbenzoesäure eine neue Kohlenstoffkohlenstoffbindung zustande gekommen ist, und daß dem Tolantetrasulfid die Formel

$$\begin{array}{c} S\,.\,S \\ \vdots\quad\vdots \\ C_6H_5\,.\,C\,.\,C\,.\,C_6H_5 \\ \vdots\quad\vdots \\ S\,.\,S \end{array}$$

zukomme. Eine solche Formel würde die oben erwähnten Übergänge in Tetraphenylthiophen leicht erklären:

$$2\begin{array}{c} S\,.\,S \\ \vdots\quad\vdots \\ C_6H_5\,.\,C\,.\,C\,.\,C_6H_5 \\ \vdots\quad\vdots \\ S\,.\,S \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5\,.\,C:C\,.\,C_6H_5 \\ \vdots \\ S \\ \vdots \\ C_6H_5\,.\,C:C\,.\,C_6H_5 \end{array} + 7\,S.$$

Man konnte hoffen, diese Formel des Tolantetrasulfids durch eine Synthese zu erweisen, indem man vom Tolantetrachlorid ausging, welches Zinin[1]) aus Benzil und Phosphorpentachlorid erhalten hat. Leider setzt sich aber Tolantetrachlorid mit Na_2S_2 auch bei 180°, ja selbst mit schmelzendem Natriumsulfid nicht um[2]).

Dithiobenzoesäure, $C_6H_5.CS.SH$.

Nach Engelhardt[3]) gewinnt man Dithiobenzoesäure durch Einwirkung von Schwefelalkali auf Benzotrichlorid:

$$C_6H_5.CCl_3 + 2K_2S = C_6H_5.CS.SK + 3KCl.$$

In jüngerer Zeit hat Houben[4]) gezeigt, daß man diese Säure und andere Carbithiosäuren aus Organomagnesiumverbindungen und Schwefelkohlenstoff erhalten kann:

$$C_6H_5.MgBr + CS_2 = C_6H_5.CS.SMgBr.$$

Von einer dritten Methode zur Gewinnung der Dithiobenzoesäure, die Klinger[5]) angegeben hat, soll später die Rede sein.

Die nach Engelhardt und nach Houben dargestellten Produkte sind identisch; charakteristisch für die Dithiobenzoesäure ist besonders ihr Bleisalz, welches aus Benzol in schönen, roten Krystallen ge-

---

[1]) Ann. d. Chem. **140**, 240.

[2]) Vergl. auch Liebermann u. Homeyer, diese Berichte **12**, 1973 [1879].

[3]) Ztschr. für Chem. **4**, 457.

[4]) Diese Berichte **39**, 3219 [1906].

[5]) Diese Berichte **15**, 862 [1882].

wonnen werden kann und sich gut zum Nachweis der Dithiobenzoesäure eignet.

Die Schwefelbestimmungen wurden mit diesem Bleisalz derart ausgeführt, daß dasselbe mit Salpetersäure im Rohr erhitzt wurde und man dann den Bombeninhalt mit Wasser und Alkohol verdünnte. Das dabei unlöslich bleibende Bleisulfat wurde abfiltriert und für sich geglüht und gewogen. Aus dem Filtrat fällt man mit Chlorbarium wie üblich den Rest der Schwefelsäure aus. Die ersten zwei Bestimmungen sind mit einem nach Engelhardt, die letzten mit einem nach Houben und Pohl dargestellten Präparat ausgeführt.

0.1357 g Sbst.: 0.0684 g $PbSO_4$, 0.1923 g $BaSO_4$. — 0.1010 g Sbst. ergaben beim Abrauchen mit H_2SO_4 0.0593 g $PbSO_4$. — 0.1194 g Sbst.: 0.0581 g $PbSO_4$, 0.1718 g $BaSO_4$. — 0.1073 g Sbst. ergaben beim Abrauchen mit H_2SO_4 0.0634 g $PbSO_4$.

$(C_6H_5.CS.S)_2Pb$. Ber. S 24.90, Pb 40.3.
Gef. » 24.82, 24.86, » 40.0, 40.2.

Ester der Dithiobenzoesäure haben wir ebensowenig wie Houben und Pohl in reinem Zustande gewinnen können.

Thiobenzoyl-disulfid, $C_6H_5.CS.S.S.SC.C_6H_5$.

Während, wie oben gezeigt worden ist, Thiolbenzoesäure durch Ferricyankalium leicht und quantitativ zu ihrem Disulfid oxydiert werden kann, liefert dieses Oxydationsmittel mit dithiobenzoesauren Salzen keine erfreulichen Produkte. Man erhält aber das Thiobenzoyldisulfid als schöne, rote Nadeln vom Schmp. 92°, wenn man genau den Angaben von Houben und Pohl folgt und die wäßrige Lösung von dithiobenzoesaurem Natrium mit nicht ganz ausreichenden Mengen von Jodjodkaliumlösung behandelt.

0.1557 g Sbst.: 0.4720 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{10}S_4$. Ber. S 41.8. Gef. S 41.62.

Dieser Körper hat unser Interesse nicht nur deswegen erregt, weil seine Existenz endgültig beweist, daß das oben erwähnte Tolantetrasulfid nicht das Disulfid der Dithiobenzoesäure ist, sondern auch deshalb, weil er einen neuen Fall der »Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen« darstellt. Wir haben denn auch versucht, die für diese Stoffe aufgestellten Regeln[1]) auch am Thiobenzoyldisulfid zu erproben.

In der Tat wird Thiobenzoyldisulfid durch Kochen mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff gespalten. Wir vermochten aus dem Reaktionsprodukt Dithiobenzoesäure in Gestalt ihres Bleisalzes und aus dem Filtrat vom Bleisalz Benzoesäure zu isolieren.

---

[1]) Ann. d. Chem. **348**, 146.

Demnach verläuft diese Spaltung wohl zuerst nach der Gleichung

$$C_6H_5.CS.S.S.SC.C_6H_5 + 2KOH$$
$$= C_6H_5.CS.SK + C_6H_5.CS.OK + S + H_2O.$$

Indessen scheint das thionbenzoesaure Salz unbeständig zu sein und mit Wasser in Schwefelwasserstoff, welcher nachgewiesen wurde, und Benzoat zu zerfallen:

$$C_6H_5.CS.OK + H_2O = H_2S + C_6H_5.CO.OK.$$

Erhitzte man 0.6 g Thiobenzoyldisulfid mit 0.372 g Anilin in der zur Lösung gerade ausreichenden Menge Alkohol zum Sieden, so entwich Schwefelwasserstoff in Strömen. Beim Erkalten der Lösung schied sich reichlich elementarer Schwefel aus. Das alkoholische Filtrat vom Schwefel versetzt man mit etwas Salzsäure und Wasser und äthert aus. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und verdunstet und lieferte so eine Substanz, die aus Alkohol in schönen, gelben Täfelchen vom Schmp. 93° krystallisiert und mit dem Thiobenzanilid identisch sein dürfte, das Bernthsen[1]) und Leo[2]) auf verschiedenen Wegen erhalten haben. Demnach verläuft auch diese Reaktion der Regel entsprechend nach der Gleichung:

$$2C_{14}H_{10}S_2 + 2C_6H_5.NH_2 = 2C_6H_5.CS.NH.C_6H_5 + S + H_2S.$$

Auch wenn man Thiobenzoyldisulfid mit Ammoniak erhitzt, scheidet sich Schwefel ab, doch haben wir diese Reaktion, wegen der immerhin schwierigen Beschaffung größerer Mengen des Disulfids, nicht bis in die Einzelheiten verfolgt.

Immerhin ergibt sich aus den angeführten Beispielen zur Genüge, daß auch das Thiobenzoyldisulfid sich den oben erwähnten Spaltungsregeln des Disulfids mit benachbarten Doppelbindungen durchaus fügt.

Tolandisulfid, $C_6H_5.C{<}\begin{matrix}S\\S\end{matrix}{>}C.C_6H_5$.

Unterwirft man das oben erwähnte rotgefärbte Bleisalz der Dithiobenzoesäure der trocknen Destillation, so zerfällt es anscheinend nach der folgenden Gleichung:

$$(C_6H_5.CS.S)_2Pb = PbS + (C_6H_5.CS)_2 + S.$$

Im Kolben hinterbleibt Schwefelblei, und das Destillat läßt sich durch Ausziehen mit Eisessig und Alkohol leicht in zwei Substanzen trennen, nämlich in Schwefel und eine aus Alkohol in schönen Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmp. 174—175°, welche wir wegen ihrer Ähnlichkeit mit dem oben erwähnten Tolantetrasulfid als Tolandisulfid, $C_6H_5.C{<}\begin{matrix}S\\S\end{matrix}{>}C.C_6H_5$, ansprechen möchten.

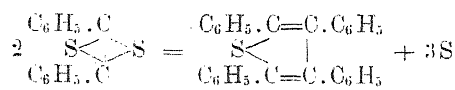
[1]) Diese Berichte **10**, 1238 [1877]. [2]) Diese Berichte **11**, 2134 [1878].

0.1016 g Sbst.: 0.2554 g CO_2, 0.0358 g H_2O. — 0.0974 g Sbst.: 0.2488 g CO_2, 0.0355 g H_2O. — 0.0974 g Sbst.: 0.1893 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{10}S_2$. Ber. C 69.50, H 4.10, S 26.40.
Gef. » 68.60, 69.66, » 3.94, 4.08, » 26.68.

Das Tolandisulfid verhält sich in allen wesentlichen Punkten analog dem Tolantetrasulfid; wie dieses ist es beständig gegen siedendes Anilin, wie das Tetrasulfid wird auch das Tolandisulfid durch Kochen mit Alkali, durch Wasserstoff in statu nascendi, durch Destillation mit Kupferpulver in Thionessal (Tetraphenyl-thiophen) vom Schmp. 184° übergeführt.

Alle diese Beobachtungen haben zur oben gegebenen Konstitutionsformel geführt, welche auch den glatten Übergang in Thionessal ohne weiteres erklärt:



Übrigens läßt sich das Tolandisulfid auch durch Permanganat zu einer Verbindung vom Schmp. 158° oxydieren, welche wegen Materialmangels nicht näher untersucht wurde.

Eine neue Stütze der Tolandisulfidformel hofften wir durch eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult in Naphthalinlösung beibringen zu können.

0.0692 g Sbst. brachten in 10 g Naphthalin eine Schmelzpunktserniedrigung von 0.13° hervor.

0.1150 g Sbst. brachten in 10 g Naphthalin eine Schmelzpunktserniedrigung von 0.23 g hervor.

Aus diesen beiden Bestimmungen ergeben sich die Werte M = 373 und M = 350, im Durchschnitt M = 362. Für $C_{14}H_{10}S_2 = (C_7H_5S)_2$ berechnet sich nun aber M = 242; man müßte schon eine Formel $(C_7H_5S)_3$ annehmen, um ein Molekulargewicht von 363 zu erreichen.

Zweifellos stimmt also die Molekulargewichtsbestimmung nicht mit der Formel des Tolandisulfids überein. Bei allem Vertrauen in die Molekulargewichtsbestimmungen nach Raoult könnte hier vielleicht eine der seltenen Ausnahmen vorliegen, bei denen gelöste Körper sich anormal verhalten, und die neue Verbindung könnte trotz der abweichenden Molekulargewichtsbestimmung als Tolandisulfid aufzufassen sein.

Mit den Trithiobenzaldehyden $C_{21}H_{18}S_3$ auf welche die Molekulargewichtsbestimmung hindeuten konnte ist das Tolandisulfid nicht identisch; wir haben uns durch besondere Versuche, Mischschmelzpunkte usw., davon überzeugt.

Versuche mit Benzalchlorid.

Wie schon oben erwähnt, hat Klinger[1]) eine interessante Darstellungsmethode für Dithiobenzoesäure angegeben, welche darin besteht, daß Benzalchlorid mit viel Kaliumsulfhydrat umgesetzt wird. Nach Klinger entsteht in der ersten Phase der Reaktion Thiobenzaldehyd,

$$C_6H_5.CHCl_2 + 2KSH = C_6H_5.CHS + 2KCl + H_2S,$$

»und dieser wird alsdann durch Kaliumsulfhydrat ähnlich angegriffen, wie Benzaldehyd selbst durch alkoholisches Kali, nur geht in diesem Falle die Reduktion nicht bis zum geschwefelten Alkohol, dem Benzylmercaptan, sondern sie bleibt bei dem Disulfid stehen«:

$$3\,C_6H_5.CHS + KSH = (C_6H_5.CH_2.S)_2 + C_6H_5.CS.SK.$$

Nach den Erfahrungen die Baumann und Fromm über die Thioderivate des Benzaldehyds[2]) gemacht haben, hat diese Erklärung von Klinger allerdings nicht viel Wahrscheinlichkeit für sich, da sowohl die Trithiobenzaldehyde, als auch die hochpolymeren geschwefelten Benzaldehyde relativ beständig gegen Alkalien sind. Wir haben deshalb die Angaben von Klinger nachgeprüft. Der Einfachheit wegen wurde zum ersten Versuch Natriumsulfid statt -hydrosulfid verwendet.

18 g Benzalchlorid wurden mit 24 g Schwefelnatrium in konzentrierter, alkoholischer Lösung zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich Kochsalz ab. Man filtriert, läßt erkalten und fällt mit Wasser. So erhält man ein Öl, das durch Destillation mit Wasserdampf von anhaftendem Benzalchlorid befreit wird. Der Rückstand besteht aus zwei Substanzen, welche durch Behandlung mit Benzol getrennt werden können. Die in Benzol schwer lösliche Substanz enthält Krystallbenzol, schmilzt bei 225—226°, verliert das Krystallbenzol beim Trocknen bei 140° und erweist sich in allen Punkten als identisch mit β-Trithiobenzaldehyd.

0.2004 g Sbst.: 0.3858 g $BaSO_4$.

$(C_6H_5.CHS)_3$. Ber. S 26.23. Gef. S 26.44.

In Benzol gelöst bleibt eine Substanz, die keine Neigung zum Krystallisieren zeigt, aber leicht als hochpolymerer Thiobenzaldehyd erkannt werden kann, da diese Substanz durch eine geringe Menge Jod quantitativ im β-Trithiobenzaldehyd vom Schmp. 225—226° verwandelt werden kann. Die Einwirkung von Schwefelnatrium auf Benzalchlorid verläuft also ausschließlich nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CHCl_2 + Na_2S = C_6H_5.CHS + 2\,NaCl.$$

---

[1]) Diese Berichte **15**, 862 [1882]. [2]) Diese Berichte **24**, 1431 [1891].

Wir haben uns dann genau nach der oben erwähnten Vorschrift von Klinger gerichtet: 10 g Ätznatron wurden in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, dann mit 4 g Benzalchlorid versetzt und 3—4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei scheidet sich, wie Klinger angibt, Kochsalz aus, und Schwefelwasserstoff entweicht in Strömen. Filtriert man vom Kochsalz ab und versetzt man dann die Lösung mit Wasser, so scheidet sich in der Tat Benzyldisulfid neben etwas Schwefel ab, wie Klinger angibt. Das Benzyldisulfid zeigte, aus Alkohol umkrystallisiert, den richtigen Schmelzpunkt von 69—70° und wurde durch eine Schwefelbestimmung völlig identifiziert.

0.2276 g Sbst.: 0.4276 g $BaSO_4$.

$(C_7H_7S)_2$. Ber. S 26.00. Gef. S 25.95.

Das Filtrat vom Benzyldisulfid ergab aber nicht die geringste Fällung des charakteristischen roten Bleisalzes der Dithiobenzoesäure, war auch nicht im geringsten rot gefärbt, also sicher frei von dieser Substanz. Eine Erklärung für die Bildung des Benzyldisulfids aus Benzalchlorid fanden wir leicht, als wir die Ausbeute an diesem Stoffe bestimmten. Nach den oben gegebenen Gleichungen von Klinger mußte man 51 % des Benzalchlorids an Benzyldisulfid erhalten, wir gewannen aber leicht aus 2 g Benzalchlorid 1.378 g Benzyldisulfid, das sind 69.99 %.

Diese reiche Ausbeute deutet unabweisbar darauf hin, daß die Reaktion nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5.CHCl_2 + 4\,KSH = (C_6H_5.CH_2.S)_2 + 4\,KCl + S + H_2S$$

verläuft. Nach dieser Gleichung mußte die Ausbeute 76.5 % des Benzalchlorids betragen; da wir nun 70 % gewannen, so erreichten wir in der Tat 90 % der theoretischen Ausbeute. Ein mit einer größeren Menge von Ausgangsmaterial angestellter Versuch ergab, daß neben jenen 90 % an Benzyldisulfid geringe Menge von Benzoesäure und Thiobenzaldehyden, aber nicht die Spur von Dithiobenzoesäure gebildet wurden.

Der Irrtum, dem Klinger verfallen ist, ist vielleicht am einfachsten darauf zurückzuführen, daß sein Benzalchlorid nicht ganz frei von Benzotrichlorid gewesen ist.

386. Oscar Loew: Bemerkung über Eiweißbildung in niederen Pilzen.

(Eingegangen am 10. Juni 1907.)

Vor kurzem hat F. Ehrlich[1]) aus seinen Studien über Fuselölbildung die Folgerung gezogen, daß durch die Hefezellen aus Amidosäuren Ammoniak abgespalten wird, und daß mit Hilfe des Ammoniaks die Eiweißbildung vor sich geht; daß ferner »Zuckerreste am Aufbau des Hefeeiweißes beteiligt sind«.

Offenbar ist diesem Autor nicht bekannt gewesen, daß ich aus Studien über Ernährung von Bakterien schon vor langer Zeit dieselben Schlüsse gezogen und für eine Theorie der Eiweißbildung in grünen Pflanzen verwendet habe[2]). E. Schulze hat aus seinen wertvollen und umfassenden Studien über den Eiweiß-Stoffwechsel bei der Keimung in neuerer Zeit ebenfalls den Schluß gezogen, daß wahrscheinlich der Stickstoff der im keimenden Samen aus Protein produzierten Amidosäuren zunächst als Ammoniak abgespalten wird, welches dann zum Wiederaufbau von Protein (resp. intermediärer Asparaginbildung) im Sproß dient.

387. M. Kusnetzow: Die Zersetzung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe beim Glühen mit feinverteiltem Aluminium.

(Eingegangen am 6. Juni 1907.)

Nachdem ich mit Prof. A. Zidow-Charkow Beobachtungen über die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe durch glühendes Magnesium[3]) angestellt hatte, zog ich andere Metalle in den Kreis dieser Untersuchung und fand, daß das Aluminium hier eine hervorragende Rolle spielt: es bewirkt die vollständige Zersetzung der Kohlenwasserstoffe in ihre Elemente, und dies bei einer Temperatur, die in der Nähe des Schmelzpunktes vom Aluminium liegt.

Diese Arbeit führte ich auf folgende Weise aus: Ein Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glase wurde mit durch Äther gereinigtem Aluminiumstaub gefüllt und mit zwei Gasbüretten verbunden, von

[1]) Diese Berichte **40**, 1045 [1907].

[2]) Siehe meine Schrift: Die chemische Energie der lebenden Zellen, 2. Aufl., Kap. **4**, 5 und 6. Ferner Pflüg. Archiv **22** [1880] und Hofmeisters Beiträge **4**, 249.

[3]) Acetylen in Wiss. u. Ind. **15**, 128 [1905].

denen die eine mit trocknem Wasserstoff gefüllt war. Dann wurde das Röhrchen mit Aluminium im Wasserstoffstrom bis zur Volumkonstanz des Wasserstoffs geglüht, nach dem Erkalten verschlossen und gewogen. Hernach wurde in eine der Büretten durch Phosphorsäureanhydrid getrockneter[1]) Kohlenwasserstoff geleitet, das Röhrchen mit Aluminium bis zum Schmelzen des letzteren geglüht und während dieser Zeit das Gas 3—4 Mal langsam aus einer Bürette in die andere bis zur Volumkonstanz geleitet. Nachdem der Apparat erkaltet war, habe ich das Volumen des Gases gemessen, das Röhrchen mit Aluminium gewogen und das gasförmige Produkt der Zersetzung mit Kupferoxyd geglüht, wobei es in allen Fällen vollständig verbrannte, keine Spuren von Kohlensäure zeigte, also reiner Wasserstoff war.

Die Kohlenwasserstoffe habe ich bis auf das Acetylen, welches ich aus Calciumcarbid darstellte, durch Reduktion von Haloidverbindungen erhalten.

Die Reinheit der Gase habe ich durch Verbrennung mit Kupferoxyd und volumetrische Bestimmung der entstehenden Kohlensäure kontrolliert; der so bestimmte Kohlenstoffgehalt betrug nicht weniger als 98 % des theoretischen.

Die Resultate der Experimente.

	ccm bei 0°, 760 mm	Theoretischer Gehalt an Kohlenstoff mg	Zunahme an Gewicht des Al-Röhrchens mg	Wasserstoff	
				Theorie ccm	gefunden ccm
1. Methan	25.42	13.69	14.4	50.80	51.0
2. »	29.00	15.63	16.5	58.00	58.4
3. »	22.97	12.38	12.5	45.94	46.5
4. Äthan	24.31	26.08	26.2	73.02	73.4
5. »	27.52	29.44	29.7	82.67	83.3
6. Äthylen	22.80	24.40	25.2	45.60	45.9
7. »	35.61	38.17	38.7	70.86	71.2
8. »	30.56	32.76	32.9	60.81	60.9
9. Acetylen	24.60	27.85	28.3	24.60	24.2
10. »	50.42	54.22	54.4	50.42	50.6

Aluminium zersetzt also die Kohlenwasserstoffe in ihre Elemente, wobei der Wasserstoff in freiem Zustande entweicht, während der Kohlenstoff sich teils mechanisch auf der Oberfläche des Aluminiums

[1]) Für die Trocknung der kleinen Menge Gase mit Phosphorsäureanhydrid habe ich einen speziellen Exsiccator konstruiert. S. Journ. d. Russ. Physik.-chem. Ges. **1906**, 453.

ablagert (und beim Glühen im Luftstrom zu Kohlensäure verbrennt), teils ein Carbid bildet, das bei Einwirkung von Wasser (besonders leicht bei geringem Erwärmen) durch andere Kohlenwasserstoffe verunreinigtes Methan gibt.

Diese Arbeit wurde von mir im Jahre 1906 im Laboratorium des Prof. A. Zidow in Charkow ausgeführt.

---

388. Wilhelm Koenigs: Über die Oxime des *N*-Methyl-cinchotoxins und *N*-Methyl-cinchotintoxins und deren Umlagerung durch die Beckmannsche Reaktion.

[II. Mitteilung von K. Bernhart und J. Ibele.]

[Aus dem Chem. Laboratorium d. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 4. Juni 1907.)

Vor kurzem[1]) haben wir mitgeteilt, daß bei der Beckmannschen Umlagerung der oben genannten Basen als Spaltungsprodukte Cinchoninsäure und γ-Amidochinolin auftreten. Es ist nun auch gelungen, die aus der zweiten Hälfte der Toxine stammenden, am Piperidinkern *N*-methylierten, der Cinchoninsäure entsprechenden Amidoverbindungen[2]) — *N*-Methyl-β-vinyl-(bezw.-äthyl)-γ-aminoäthylpiperidin — als farblose, mit Wasserdampf flüchtige Öle in einer Menge von durchschnittlich 29 % der Theorie zu gewinnen und zugleich die Ausbeute an Cinchoninsäure auf beinahe 30 % der theoretischen Menge zu erhöhen; endlich konnten wir die noch fehlenden, dem γ-Amidochinolin entsprechenden, ein Carboxyl enthaltenden *N*-methylierten Piperidinderivate, die wir *N*-Methyl-homomerochinen und *N*-Methyl-homocincholoipon nennen wollen, zwar nicht in freiem Zustand isolieren, aber doch durch die Darstellung der Goldsalze des Äthyl- resp. Methylesters, sowie des *N*-Methylhomocincholoipons wohl mit genügender Sicherheit nachweisen.

Zur Ausdehnung dieser Untersuchung auf das Oxim des *N*-Methylcinchotintoxins wurden wir zuerst veranlaßt durch die Befürchtung, es könnte die Vinylgruppe des Cinchotoxins bei der Einwirkung von Hydroxylamin störend wirken und zu ähnlichen Komplikationen führen, wie sie Harries[3]) bei ungesättigten Ketonen mehrfach beobachtete. Indessen verläuft die Beckmannsche Reaktion bei beiden untersuchten Basen, wie es scheint, wenigstens zum großen Teil in normaler

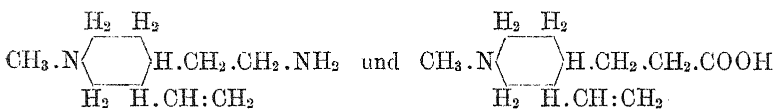
---

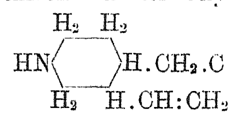
[1]) W. Koenigs, diese Berichte **40**, 648 [1907].

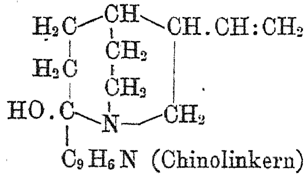
[2]) Auf die schematische Übersicht der vorauszusehenden Spaltungsprodukte verweisen wir ebenda.

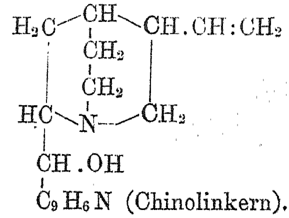
[3]) Diese Berichte **30**, 230 [1897].

Weise[1]) und führt, wie schon neulich angedeutet, zu identischen, den Chinolinkern enthaltenden Spaltungsstücken, während die dem zweiten Alkaloidrest zugehörigen Produkte ganz analoges Verhalten zeigen und offenbar nur durch die verschiedenen Seitenketten Vinyl und Äthyl in gleicher Art wie die ursprünglich verwendeten Toxine aus Cinchonin und Cinchotin sich von einander unterscheiden. Demnach dürften die zwei neuen, durch Umlagerung und Spaltung aus dem Oxim des *N*-Methylcinchotoxins erhaltenen Basen die Konstitution besitzen:



in den beiden vom Cinchotintoxin stammenden wäre dann die Gruppe $CH:CH_2$ durch C_2H_5 ersetzt. Obwohl wir den direkten Beweis für die Richtigkeit der vorstehenden Formeln in der kurzen, uns zu Gebote stehenden Zeit nicht erbringen konnten, so ist mit Rücksicht auf Bildungsweise, Zusammensetzung und Eigenschaften der fraglichen Substanzen kaum daran zu zweifeln, besonders wenn man in Betracht zieht, daß nach den Untersuchungen Rabes und seiner Mitarbeiter[2]) in Übereinstimmung mit der Bildung von Merochinen bei der Oxydation durch Chromsäure[3]) der Merochinenrest  sicher als ein Bestandteil der ungesättigten Toxine angesehen werden muß. Damit darf dann die von Rabe aufgestellte Cinchotoxinformel als ausreichend begründet, sowie weiter die Stellung des Hydroxyls an dem dem Chinolinkern benachbarten C in den Chinaalkaloiden für entschieden gelten. Hingegen halten wir die früher[4]) von Rabe aufgestellte Cinchoninformel I noch keineswegs hinreichend gestützt, da

I. 

II. 

---

[1]) Vergl. auch P. Rabe, diese Berichte **40**, 2013 [1907].

[2]) Rabe, Ann. d. Chem. **250**, 188; Rabe und Ritter, diese Berichte **38**, 2770 [1905].

[3]) Koenigs, Ann. d. Chem. **347**, 199.

[4]) Ann. d. Chem. **350**, 188.

die Formel II nach unserer Meinung den bisher bekannten Erfahrungen nicht widerspricht. Rabe[1]) selbst hat in seiner letzten Publikation die Möglichkeit des Vorhandenseins einer sekundären Alkoholgruppe ins Auge gefaßt. Da eine eingehende Erörterung aller in Frage kommenden Umstände hier nicht angeht, wollen wir uns darauf beschränken, in Erinnerung zu bringen, daß W. Koenigs[2]) schon vor längerer Zeit die Formel II in Erwägung zog bei Besprechung der Resultate, welche die Einwirkung von Formaldehyd auf Cinchonin und Desoxycinchonin ergaben. Nur nebenbei möge Erwähnung finden, daß Versuche, die noch auf direkte Veranlassung von Hrn. Prof. Koenigs ausgeführt wurden, das Cinchotoxin durch innere Kondensation wieder in eine Brückenbase mit dem Kohlenstoffskelett der ursprünglichen Chinaalkaloide zurückzuführen, bis jetzt erfolglos blieben, was bei Annahme von Formel II für Cinchonin sehr erklärlich wäre. Jedoch werden erst weitere Untersuchungen die letzten Zweifel über die Konstitution der Chinabasen beseitigen können.

Experimenteller Teil.

Spaltungsprodukte aus dem Oxim des *N*-Methyl-cinchotoxins.

Über die Darstellung und Umlagerung des Oxims verweisen wir auf unsere I. Mitteilung[3]). Behufs Spaltung der umgelagerten Base wurde anfangs, wie bereits[3]) beschrieben, mit verdünnter Salzsäure (1:2) oder wäßrig-methylalkoholischem Natron auf dem Wasserbade erwärmt. Es stellte sich aber bald heraus, daß hierbei die Zerlegung der Umlagerungsprodukte keine vollständige ist; die Ausbeute an Cinchoninsäure war eine recht geringe, und bei der Destillation der in Äther löslichen, harzigen Base mit überhitztem Wasserdampf blieb viel Harz im Destillationskolben zurück, das bei andauerndem Erhitzen mit Salzsäure (1:1) oder verdünnter Schwefelsäure ebenfalls weiter gespalten wurde in Cinchoninsäure und die eingangs erwähnte, noch näher zu besprechende *N*-methylierte Amidobase. Das verwendete *N*-Methylcinchotoxin-oxim dürfte also ein Gemisch zweier stereoisomerer Oxime sein, die bei der Beckmannschen Reaktion sich in verschiedener Weise umlagern zu Zwischenprodukten von ungleicher Widerstandsfähigkeit gegen verdünnte Säuren und Alkalien. Die schwerer zersetzliche, mit überhitztem Wasserdampf nicht flüchtige, dunkelgefärbte Base läßt sich durch das in Alkohol und Wasser

---

[1]) Diese Berichte **40**, 2013 [1907].

[2]) W. Koenigs, diese Berichte **32**, 3599 [1899]; vergl. auch Max Höppner, Inauguraldissertation, München 1898, S. 18—25.

[3]) Diese Berichte **40**, 648 [1907].

schwer lösliche Pikrat reinigen. Dasselbe wurde meist erst nach längerem Stehen krystallinisch und schmolz nach öfterem Umkrystallisieren bei ca. 195°. Die aus dem Pikrat wieder abgeschiedene Base blieb harzig; auch andere Salze konnten nicht zum Krystallisieren gebracht werden, aber die Spaltung mit Salzsäure 1:1 in die obengenannten Komponenten ging ganz glatt vor sich. Da die Reinigung des Zwischenproduktes durch das Pikrat etwas umständlich und mit großen Verlusten verbunden ist, haben wir bei den späteren Versuchen gleich die rohe Base der Spaltung unterworfen. Übrigens ist es nicht nötig, die Zerlegung des umgelagerten Oxims zur Trennung von Cinchoninsäure, γ-Amidochinolin und *N*-Methyl-β-vinyl-γ-aminoäthylpiperidin in zwei Phasen vorzunehmen. Folgendes Verfahren erwies sich als zweckentsprechend:

Etwa 4.5 g aus alkalischer Flüssigkeit ausgeäthertes Zwischenprodukt wurden mit 25 ccm verdünnter Salzsäure (1 Vol. Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 und 1 Vol. Wasser) 12—15 Stunden unter Rückfluß gekocht, hierauf die gelb gefärbte Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand mit verdünnter kalter Salzsäure zu einem Brei angerührt. Das in überschüssiger verdünnter Salzsäure schwer lösliche salzsaure γ-Amido-chinolin bleibt dabei zum größten Teil ungelöst und kann durch Absaugen, Waschen mit nicht zu viel verdünnter Salzsäure und Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten werden. Das Filtrat vom salzsauren γ-Amidochinolin wurde dann mit Natronlauge übersättigt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das farblose, klare, alkalisch reagierende Destillat gab mit wäßriger Pikrinsäure keinerlei Ausscheidung; mit Salzsäure eben übersättigt und eingedampft, blieb etwa 1 g farbloses, harziges Salz (28 % der Theorie) zurück. γ-Amidochinolin geht unter diesen Versuchsbedingungen nur spurenweise über. Das in Alkohol und Wasser leicht lösliche salzsaure Salz konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden, auch das saure Tartrat und Oxalat blieben harzig, hingegen krystallisierte das neutrale Oxalat und eignete sich zur Reinigung der Base. Zur Darstellung dieses Salzes wurde zunächst das salzsaure Salz wieder durch Alkali zersetzt, die Base in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und mit etwas weniger als der berechneten Menge alkoholischer Oxalsäure das Oxalat gefällt. Zur Reinigung löst man den Niederschlag in Wasser und gibt absoluten Alkohol zu. Das oxalsaure Salz fällt als farbloses Öl aus, das bald zu feinen, winzigen Nädelchen oder Wärzchen erstarrt; es schmilzt, rasch erhitzt, unscharf unter Aufschäumen bei ca. 190°, ist sehr leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, sehr schwer in Alkohol, kaum in Aceton, Essigäther und Chloroform. Zur Analyse wurde es kurze Zeit im Dampftrockenschrank getrocknet; der Schmelzpunkt blieb konstant.

0.1809 g Sbst.: 0.3486 g CO_2, 0.1492 g H_2O.

$C_{12}H_{22}N_2O_4 + H_2O$. Ber. C 52.17, H 8.70.

Gef. » 52.56, » 9.06.

0.2364 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 110° 0.0156 g.

Ber. H_2O 6.52. Gef. H_2O 6.60.

0.1990 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 20.5 ccm N (17° 704 mm).

$C_{12}H_{22}N_2O_4$. Ber. N 10.85. Gef. N 10.99.

Das wasserfreie oxalsaure Salz zieht an der Luft begierig Feuchtigkeit an; bei andauerndem Erhitzen auf ca. 130° zersetzt es sich allmählich.

Das Goldsalz wurde aus der durch das neutrale Oxalat gereinigten Base dargestellt. Bei fraktionierter Fällung der ziemlich konzentrierten salzsauren Lösung mit Goldchlorid fiel anfangs etwas Harz aus; davon abfiltriert, schied sich auf weiteren Zusatz von Goldchlorid das Salz ölig ab, erstarrte aber bald krystallinisch. Es war in Alkohol leicht löslich und ließ sich nicht gut umkrystallisieren; es schmolz bei ungefähr 102° sehr unscharf und verlor, im Vakuum getrocknet, nicht an Gewicht.

0.1623 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 0.0730 g Au.

$C_{10}H_{20}N_2(AuCl_4H)_2 + H_2O$. Ber. Au 45.49. Gef. Au 45.35.

0.1623 g Sbst. (im Vakuum getrocknet) verloren bei 100° 0.0040 g an Gewicht.

Ber. 1 Mol. H_2O 2.08. Gef. 1 Mol. H_2O 2.46.

Das ebenfalls krystallinische Platinsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich, sehr schwer in Alkohol; es zersetzt sich bei 240°.

Das Pikrat krystallisiert erst nach längerem Stehen aus konzentrierter Lösung in konzentrisch angeordneten Nädelchen oder rhombischen Täfelchen.

Das neutrale Tartrat wurde als farbloses, in Alkohol sehr schwer lösliches Krystallpulver erhalten.

Die freie Base stellt ein farbloses, schwach basisch riechendes, in Wasser ziemlich leicht lösliches Öl dar; den Siedepunkt (nach Siwoloboff) fanden wir bei ca. 234° (725 mm). Aus der ätherischen Lösung der Base fällt feuchtes Kohlendioxyd harziges Carbonat; eine verdünnte schwefelsaure, eiskalte Lösung entfärbt sogleich Permanganat. Die Einwirkung von salpetriger Säure wurde nicht eingehender verfolgt, doch schien ein krystallinisches Reaktionsprodukt nicht leicht erhältlich zu sein.

Nachdem in der beschriebenen Weise das *N*-Methyl-β-vinyl-γ-aminoäthylpiperidin, sowie die Hauptmenge des γ-Amidochinolins gewonnen waren, wurde der wäßrig-alkalische Rückstand von der Wasserdampfdestillation zur vollständigen Entfernung des noch vorhandenen γ-Amidochinolins ausgeäthert, dann mit Salzsäure übersättigt, zur Trockne eingedampft, der Salzrückstand wiederholt mit Weingeist, bezw. Methylalkohol ausgekocht, nach Verjagung des Alkohols die Auszüge in Wasser gelöst, mit etwas Natriumacetat versetzt und mit Kupferacetat das cinchoninsaure Kupfer gefällt. Die Ausbeute entspricht der erhaltenen *N*-methylierten Amidobase. Aus dem Kupfersalz wurde die Cinchoninsäure durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die getrocknete Säure schmolz bei 251—252°.

0.1908 g Sbst. (bei 120—130° getrocknet): 0.4874 g CO_2, 0.0728 g H_2O.

$C_{10}H_7NO_2$. Ber. C 69.36, H 4.05

Gef. » 69.67, » 4.24.

Im wäßrigen Filtrat von cinchinonsaurem Kupfer mußte das vierte Spaltungsstück — das *N*-Methyl-homomerochinen — enthalten sein. Zunächst wurde das überschüssige Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Filtrat mit Salzsäure vollständig zur Trockne verdampft, der von Cinchoninsäure befreite Salzrückstand mit absolutem Alkohol extrahiert und die alkoholische Lösung durch Sättigen und Erwärmen mit trockner Salzsäure esterifiziert. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieb ein braunes Harz zurück, das mit Natronlauge unter sorgfältiger Eiskühlung versetzt und rasch ausgeäthert wurde. Die ätherische, mit entwässertem Glaubersalz getrocknete Lösung hinterließ einen dicken, mit Kryställchen durchsetzten Sirup in nicht unbedeutender Menge; offenbar war der größte Teil des Harzes esterifiziert worden. Durch Behandlung mit Ligroin ließen sich die Krystalle vom Sirup trennen; aus Benzol umkrystallisiert, erhält man farblose, chlorhaltige Nädelchen vom Schmp. ca. 110°; etwas höher erhitzt, erstarrt die Schmelze wieder und verflüssigt sich dann gegen 170°. Zur Analyse war jedoch die Menge dieser Substanz viel zu gering. Aus dem harzigen Hauptprodukte konnte kein krystallinischer Körper gewonnen werden, weder vor noch nach dem Verseifen mit verdünnter Salzsäure. — Da sich eine chlorhaltige Substanz [1]) gebildet hatte, waren wir in der Folge darauf bedacht, längeres Erwärmen mit Säuren, insbesondere Salzsäure, möglichst zu vermeiden.

Eine größere Menge Zwischenprodukt, durch Umlagerung aus *N*-Methylcinchotoxinoxim gewonnen, wurde deshalb mit wäßrig-methylalkoholischem Natron, wie früher [2]) beschrieben, gespalten, zur Entfernung des γ-Amidochinolins und unveränderten Umlagerungsproduktes wiederholt mit Äther, zuletzt noch mit Chloroform ausgeschüttelt, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, eingedampft, mit Weingeist extrahiert, etwas Cinchoninsäure durch Kupferacetat gefällt, überschüssiges Kupfer durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, wieder zur Trockne verdampft und ein Teil (ca. 0.5 g) des Salzes mit ca. 6 ccm reinem Methylalkohol und ca. 1 g reiner Schwefelsäure mehrere Stunden im Wasserbade erwärmt. Bei sorgfältiger Eiskühlung wurde dann mit krystallisierter Soda unter Zusatz von Eis der gebildete Ester abgeschieden, in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit entwässertem Glaubersalz getrocknet. Die Ätherlösung hinterließ ein gelbliches Öl; das salzsaure Salz aus methylalkoholischer Lösung krystallisierte nicht; jedoch konnte das Goldsalz krystallinisch und zur Analyse genügend rein erhalten werden. Das salzsaure Salz wurde unter Eiskühlung in wenig Wasser und etwas verdünnter Salzsäure gelöst und sogleich mit Goldchlorid das Goldsalz fraktioniert gefällt. Anfangs schied sich braunes Harz aus, davon abfiltriert auf weiteren Zusatz von Goldchlorid ein gelbes Öl, das allmählich erstarrte.

---

[1]) Man vergl. Koenigs, diese Berichte **30**, 1334 [1897] und Koenigs, Ann. d. Chem. **347**, 227.

[2]) Diese Berichte **40**, 648 [1907].

Noch etwas harzig, wurde es in wenig absolutem Alkohol kalt gelöst; auf Zusatz von sehr verdünnter Salzäure fiel das Salz alsdann krystallinisch aus und wurde rasch abgesaugt und auf Ton unter Lichtabschluß im Vakuum getrocknet; es schmilzt unscharf bei etwa 122° und zersetzt sich schon beim Trocknen im Dampftrockenschrank.

0.1298 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 0.0468 g Au.

$C_{12}H_{22}NO_2AuCl_4$. Ber. Au 35.75. Gef. Au 36.06.

N-Methyl-cinchotintoxin.

Das zur Darstellung dieses Toxins nötige Jodmethylat des Cinchotins[1]) stellt man zweckmäßig nach folgendem Verfahren dar: 5 g Cinchotin werden in 80 ccm eines Gemisches von zwei Volumen Chloroform und einem Volumen absoluten Alkohol gelöst, 2.6 g Jodmethyl zugegeben und 2 Tage im Dunkeln stehen gelassen. Dann wird der größte Teil des Alkohol-Chloroform-Gemisches abdestilliert und die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Anwendung von Blutkohle erhält man vollkommen farblose Krystalle vom Schmp. 270°[1]) unter Zersetzung. Bei der Jodbestimmung nach Carius gaben:

0.1778 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0944 g AgJ.

$C_{20}H_{27}N_2OJ$. Ber. J 29.00. Gef. J 28.70.

Das Cinchotinjodmethylat (6 g) wurde hierauf zur Überführung in das Methylcinchotintoxin nach der Vorschrift Rabes[2]) für *N*-Methylcinchotoxin mit 7.2 g Eisessig, 1.2 g Natronlauge (1 : 3) und 65 ccm Wasser 72 Stunden gekocht, die kaum gefärbte Flüssigkeit dann mit Natronlauge übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Es ging bis auf wenige Flocken alles in Lösung. Aus der konzentrierten, mit Ätzkali getrockneten, ätherischen Lösung schieden sich 3.5 g *N*-Methylcinchotintoxin ab, das, aus Äther umkrystallisiert, bei 74—76° schmolz. In eiskalter schwefelsaurer Lösung ist es gegen Permanganat beständig.

Das Oxim des *N*-Methylcinchotintoxins wurde wieder genau wie das Oxim des *N*-Methylcinchotoxins gewonnen und zur Stickstoffbestimmung in derselben Weise gereinigt. Es schmolz sehr unscharf von ca. 65—80°.

0.1610 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 19.5 ccm N (18°, 717 mm).

$C_{20}H_{27}N_3O$. Ber. N 12.92. Gef. N 13.18.

---

[1]) s. von Arlt, Monatsh. f. Chem. **20**, 433. Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, daß wir auch das Cinchoninjodmethylat in analoger Weise und mit demselben Erfolge darstellten.

[2]) Ann. d. Chem. **350**, 189.

Für die Beckmannsche Umlagerung gelten im allgemeinen ebenfalls die beim *N*-Methylcinchotoxin gemachten Angaben.

Das Umlagerungsprodukt fiel aus der sauren wäßrigen Lösung auf Zusatz von krystallisierter Soda als farbloses Harz aus. Es wurde in Äther aufgenommen und der schwach gefärbte, harzige Ätherrückstand aus 2.8 g Oxim mit 15 ccm Salzsäure (1 : 1) 15 Stunden gekocht und dann weiter behandelt, wie wir bei der gleichen Spaltung des *N*-Methylcinchotoxinoxims mitgeteilt haben. Es wurden 0.9 g salzsaures γ-Amidochinolin erhalten, was einer Ausbeute von 52 % der Theorie entspricht. Die freie Base schmolz, aus Äther umkrystallisiert, bei 154—155°, ebenso eine Mischprobe mit synthetischem γ-Amidochinolin; auch die übrigen Eigenschaften der Base wie ihrer charakteristischen Salze stimmten mit denen des γ-Amidochinolins anderer Herkunft überein.

Das mit Wasserdampf leicht flüchtige *N*-Methyl-β-äthyl-γ-aminoäthylpiperidin zeigt ganz ähnliche Eigenschaften, wie die entsprechende ungesättigte Base aus *N*-Methylcinchotoxin, aber im Gegensatz zu letzterer ist sie in eiskalter, schwefelsaurer Lösung gegen Permanganat beständig. Die Ausbeute betrug 0.6 g rohes, harziges, salzsaures Salz = 28 %. Zur Analyse eigneten sich ebenfalls das neutrale Oxalat und das Goldsalz, die beide in derselben Weise wie die genannten Salze der ungesättigten Base dargestellt wurden.

Das neutrale Oxalat, aus der wäßrigen Lösung durch Alkohol abgeschieden, schmolz unscharf bei 180—192° unter Zersetzung. Dabei sei bemerkt, daß die konzentrierte wäßrige Lösung des Oxalats auf Zugabe von Alkohol meist zu einer durchsichtigen Gelatine erstarrt, die beim Stehen sich erst allmählich in feine Nädelchen oder Prismen verwandelt. 0.1527 g lufttrocknes Salz verloren bei 110° 0.0101 g an Gewicht.

$C_{12}H_{24}N_2O_4 + H_2O$. Ber. H_2O 6.44. Gef. H_2O 6.61.

Beim Stehen an der Luft nimmt das getrocknete Salz das ursprüngliche Gewicht an.

0.1593 g lufttrockne Sbst.: 0.3056 g CO_2, 0.1371 g H_2O.

$C_{12}H_{24}N_2O_4 + H_2O$. Ber. C 51.80, H 9.35.
Gef. » 52.32, » 9.56.

Das Goldsalz fiel aus salzsaurer Lösung rasch krystallinisch aus; aus heißer, verdünnter Salzsäure erhält man schöne lange Nädelchen vom Schmp. 133—135° (nach vorheriger Sinterung).

0.1304 g lufttrocknes Salz verloren bei 100° nichts an Gewicht und gaben 0.0591 g Au.

$C_{10}H_{22}N_2(AuCl_4H)_2 + H_2O$. Ber. Au 45.39. Gef. Au 45.32.

Das Platinsalz krystallisiert aus heißer, verdünnter Salzsäure in zu Büscheln vereinigten, gelbroten Nädelchen vom Schmp. 250° unter Zersetzung.

Aus der vom γ-Amidochinolin und *N*-Methyl-β-äthyl-γ-amino-äthylpiperidin befreiten alkalisch-wäßrigen Lösung wurde dann auch die gebildete Cinchoninsäure mit Hilfe des Kupfersalzes in der bekannten, mehrfach geschilderten Weise isoliert. Ausbeute 0.65 g cinchoninsaures Kupfer = 36 %. Eine Probe der aus Wasser umkrystallisierten, bei 120° getrockneten Säure schmolz bei 252°, ebenso eine Mischprobe mit reiner Cinchoninsäure.

Das Filtrat vom cinchoninsauren Kupfer wurde nach Beseitigung des überschüssigen Kupfers durch Schwefelwasserstoff mit Salzsäure zur Trockne verdampft und der Salzrückstand mit absolutem Alkohol extrahiert. Der Alkohol hinterließ etwa 1 g braunes Harz, das nun noch das *N*-Methyl-homocincholoipon enthielt. Das Harz wurde mit absolutem Alkohol und Salzsäure verestert, dann der salzsaure Äthylester in der Weise zu gewinnen und zu reinigen versucht, wie es schon gelegentlich der Beschreibung der ersten Veresterungsversuche des vermeintlichen *N*-Methylhomomerochinens angegeben ist. Der salzsaure Äthylester wie der freie Ester blieben harzig. Das Goldsalz konnte aber in diesem Falle leicht krystallinisch erhalten werden; es fiel aus der eiskalten, verdünnten, salzsauren Lösung auf Zugabe von Goldchlorid ölig aus und erstarrte nach kurzer Zeit krystallinisch. Das gelbe Krystallpulver wurde auf Ton, dann im Vakuum getrocknet; es schmolz sehr unscharf (80—100°).

0.1746 g Sbst. (im Vakuum getrocknet) verloren bei 100° nichts vom Gewicht und gaben 0.0606 g Au.

$C_{13}H_{26}NO_2AuCl_4$. Ber. Au 34.74. Gef. Au 34.79.

Der Rest des salzsauren Salzes vom *N*-Methylhomocincholoiponester wurde mit überschüssiger, verdünnter Salzsäure 4—5 Stdn. im Wasserbade erhitzt und mehrmals mit verdünnter Salzsäure zur Trockne verdampft. Es blieb ein farbloses Harz zurück, das nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Wir stellten daher wieder das Goldsalz dar durch fraktioniertes Fällen der salzsauren Lösung mit Goldchlorid. Das reinere Goldsalz der zweiten Fraktion wurde rasch krystallinisch. Auf Ton getrocknet verlor es bei 110° kaum an Gewicht und schmolz unscharf bei 120°.

0.2126 g bei 110° getrocknete Sbst.: 0.0774 g Au.

$C_{11}H_{22}NO_2AuCl_4$. Ber. Au 36.55. Gef. Au 36.41.

0.1816 g im Vakuum getrocknete Sbst.: — CO_2, 0.0698 g H_2O.

Ber. C 24.49, H 4.08. Gef. H 4.27.

Eine Goldbestimmung des Goldsalzes der I. Fraktion ergab zu wenig Gold.

0.1879 g Sbst., bei 100° ohne Gewichtsverlust getrocknet, gaben 0.0644 g Au = 34.27 %. Gegen die Annahme, es könnte hier noch unverseifter Ester

vorliegen, spricht der zwar sehr unscharfe, aber doch zu hohe Schmp. 120—180°.

Vorstehende Arbeit haben wir schon im letzten Wintersemester zum Abschluß gebracht; wir beabsichtigen übrigens nicht, diese Untersuchung weiter zu verfolgen.

---

389. P. Petrenko-Kritschenko und M. Lewin: Über die Kondensation der Aceton-dicarbonsäureester mit Aldehyden vermittels Ammoniak und Aminen.

[2. Mitteilung.]

(Eingegangen am 6. Juni 1907.)

In der 1. Mitteilung über diese Frage hat der eine von uns in Gemeinschaft mit N. Zoneff[1]) darauf hingewiesen, daß bei der Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit 2 Mol. Benzaldehyd vermittels Ammoniaks substituierte γ-Piperidonverbindungen resultieren. Bei der Untersuchung anderer Aldehyde in dieser Richtung, z. B. des Zimtsäurealdehyds und des Furfurols, ergab sich, daß der Charakter des Aldehydmoleküls von erheblichem Einfluß auf den Reaktionsgang ist. Diese Aldehyde geben unter demselben Verhältnis mit Acetondicarbonsäure — auf 1 Mol. Ester 2 Mol. Aldehyd — bei der Kondensation vermittels Ammoniak nicht Piperidonverbindungen, sondern die Knoevenagelschen 1.5-Diketone[2]).

Cinnamyliden-bis-acetondicarbonsäure-äthylester,

$$\begin{array}{l} C_2H_5OOC.CH.CO.CH_2.COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad CH.CH:CH.C_6H_5 \\ C_2H_5OOC.CH.CO.CH_2.COOC_2H_5 \end{array}$$

In eine stark abgekühlte Mischung von 2 Mol. Zimtaldehyd und 1 Mol. Acetondicarbonsäureester wird ein langsamer und dauernder Strom trocknen Ammoniaks eingeleitet. Unter diesen Bedingungen erstarrt das Kondensationsprodukt zu einer dichten gelben Masse. Die Reaktion vollzieht sich viel glatter, wenn man das Gemenge des Esters und Aldehyds zunächst in Benzol löst und in diese abgekühlte Benzollösung das Ammoniak einleitet. Die erhaltene dichte Masse wird unter Erwärmen in einer kleinen Menge Alkohol gelöst.

---

[1]) P. Petrenko-Kritschenko und N. Zoneff, diese Berichte **39**, 1358 [1906].

[2]) Ann. d. Chem. **288**, 347.

Am anderen Tage schieden sich aus der Lösung farblose Krystalle aus, welche nach einigen Umkrystallisationen den Schmp. 132—133° hatten.

Bei Änderung des Molekularverhältnisses der Mischung, d. h. beim Vermischen von 2 Mol. Acetondicarbonsäureester mit 1 Mol. Zimtaldehyd, erhält man dieselben Resultate. Ersetzt man den Kondensationsfaktor — das Ammoniak — durch Diäthylamin, so erhält man dasselbe Produkt in größerer Ausbeute.

Die auf dem einen oder anderen Wege erhaltenen Krystalle sind in heißem Alkohol und Benzol leicht löslich, leicht löslich auch in Chloroform. Die qualitative Prüfung auf Stickstoff ergab die Abwesenheit des letzteren.

0.138 g Sbst.: 0.3177 g H_2O, 0.0875 g CO_2.

$C_{27}H_{34}O_{10}$. Ber. C 62.55, H 6.55.

Gef. » 62.78, » 7.00.

Furfuryliden-bis-acetondicarbonsäure-methylester,

$CH_3OOC.CH.CO.CH_2.COOCH_3$

$C_4H_3O.CH$

$CH_3OOC.CH.CO.CH_2.COOCH_3$

(experimentell bearbeitet von F. Mentschikowsky).

Auf 1 Mol. Acetondicarbonsäuredimethylester wurden 2 Mol. Furfurol angewandt, die Mischung in der Kälte mit trocknem Ammoniakgas gesättigt und nach 24-stündigem Stehen das Produkt aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute war schlecht. Die Krystalle sind sowohl in kaltem als in heißem Alkohol schwer löslich; am bequemsten läßt sich die Substanz aus Chloroform-Alkohol-Mischung krystallisieren.

Die Krystalle schmelzen unter Zersetzung bei 162—175°.

0.1738 g Sbst.: 0.3394 g CO_2, 0.0848 g H_2O.

$C_{19}H_{22}O_{11}$. Ber. C 53.5, H 5.2.

Gef. » 53.3, » 5.4.

Aus der Mutterlauge kann ein stickstoffhaltiger, öliger Körper, der, in Benzollösung mit Salzsäure behandelt, einen harzartigen Niederschlag eines Salzes gibt, isoliert werden. Bei der Kondensation des Acetondicarbonsäuredimethylesters mit Furfurol vermittels Diäthylamin unter den von Knoevenagel angegebenen Bedingungen erhält man ein in Alkohol schwer, in Chloroform leicht lösliches Produkt vom Schmp. 139—143°. Die Analyse ergab zwar dem Furfuryliden-bis-acetondicarbonsäureester nahe liegende Resultate, nur der Kohlenstoffgehalt ist etwas zu hoch gefunden worden.

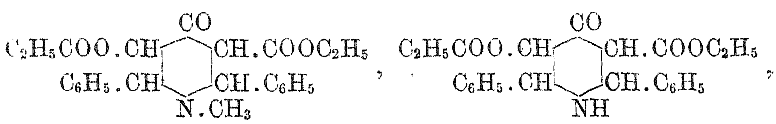
0.1734 g Sbst.: 0.3434 g CO_2, 0.082 g H_2O.

$C_{19}H_{22}O_{11}$. Ber. C 53.5, H 5.2.

Gef. » 53.8, » 5.2.

Vermutlich liegt hier eine Mischung der Ausgangssubstanz mit dem Wasserabspaltungsprodukt vor — ein Fall, welcher mehrmals von Knoevenagel beobachtet wurde.

Zu interessanten Resultaten führte uns die Untersuchung der Kondensation von Aldehyden mit Acetondicarbonsäureester bei Gegenwart von Aminen. In unserem Laboratorium ist eine Reihe von Arbeiten in dieser Richtung hin begonnen worden. Jetzt sind wir in der Lage, eine vorläufige Mitteilung über die Kondensation des Benzaldehyds mit Acetondicarbonsäureester vermittels Methylamin zu machen. Die Reaktion führte zur Darstellung der Piperidonverbindung I,



I.   II.

deren Konstitution dadurch bewiesen wurde, daß man sie auch synthetisieren kann; bei der Einwirkung von Methyljodid auf die in der ersten Mitteilung beschriebene sekundäre Base II bildet sie sich ebenfalls.

Experimentelles hierüber wird P. Kasanetzky berichten.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure wird unsere tertiäre Base unter Sprengung des Ringes glatt in ein Nitrosamin übergeführt, dessen Konstitution noch nicht vollständig aufgeklärt ist. Wir stehen im Begriffe, eine ganze Reihe analoger cyclischer tertiärer Amine der Einwirkung von salpetriger Säure zu unterwerfen, um zu bestimmen, ob der von uns aufgefundenen Reaktion ein größerer Geltungsbereich zukommt.

N-Methyl-α,α'-diphenylpiperidon-β,β'-dicarbonsäureester, (Formel I).

Dieser Körper wurde beim Sättigen einer Mischung von 1 Mol. Acetondicarbonsäureester mit 2 Mol. Benzaldehyd mit Methylamin in der Kälte erhalten. Nach einigem Stehenlassen wurde das Kondensationsprodukt in Alkohol gelöst. Am nächsten Tage krystallisierten aus der Lösung farblose Krystalle aus, die kein reines Produkt repräsentierten, da erst nach dreimaligem bezw. viermaligem Umkrystallisieren ein konstanter Schmelzpunkt zu erzielen war. Als eine sehr geeignete Reinigungsmethode erwies sich die folgende: Das Kondensationsprodukt wird in Benzol gelöst und dies mit Chlorwasserstoff gesättigt. Dadurch wird das Chlorhydrat ausgefällt, welches mit Benzol gewaschen und sodann isoliert wird. Zur Abscheidung der Base wurde das trockne Salz mit überschüssigem wäßrigem Ammoniak übergossen. Am nächsten Tage werden die Krystalle der Base abfiltriert und mit Wasser nachge-

spült. Sechs auf einander folgende Krystallisationen des erhaltenen Körpers wurden vorgenommen; der Schmelzpunkt war stets 85—86°. Bei langsamer Krystallisation werden gut ausgebildete, ziemlich große Krystalle, die dem monoklinen oder triklinen System angehören, erhalten. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in kaltem Benzol und Chloroform, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. Die alkoholische Lösung des Körpers gibt mit Eisenchlorid Rotfärbung.

0.3512 g Sbst.: 11.80 ccm N (18°, 758 mm). — 0.2690 g Sbst.: 0.6994 g CO_2, 0.1483 g H_2O.

$C_{24}H_{27}O_5N$. Ber. C 70.41, H 6.60, N 3.42.
Gef. » 70.91, » 6.12, » 3.80.

Das durch Einwirkung von Salzsäure auf die Benzollösung des Rohprodukts erhaltene Salz kann auch auf demselben Wege aus der gereinigten Base erhalten werden. Der Schmelzpunkt des krystallisierten Salzes ist 195—200°. In Wasser und Benzol ist es unlöslich, schwer löslich in heißem Alkohol und leicht in heißem Chloroform. Am bequemsten läßt sich die Substanz aus einer Chloroform-Ligroin-Mischung krystallisieren.

Das Salz wurde unter Erwärmen mit $^1/_{10}$-*n*. KOH titriert.

0.2708 g Sbst.: 5.8 ccm KOH.

$C_{24}H_{28}O_5NCl$. Ber. Cl 8.1. Gef. Cl 7.8.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure in der Kälte auf die Base setzen sich in guter Ausbeute schöne farblose Krystalle des Nitrosamins ab. Sie sind leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol und Benzol.

Der Schmelzpunkt des Körpers ist 137—139°. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt. Auch die Liebermannsche Reaktion gibt ein positives Resultat. Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Werte:

0.2192 g Sbst.: 11.70 ccm N (17°, 766 mm) = N 6.4.

Über dieses Nitrosamin, sowie über die anderen, bei unserer Kondensation resultierenden Körper hoffen wir, in kurzem ausführlich berichten zu können.

Odessa, Universität.

390. N. Zelinsky und N. Schlesinger: Synthese einer Pyrrolin-carbonsäure.

(Aus dem Organischen Laboratorium der Universität Moskau.)

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 10. Juni 1907.)

Vor kurzem wurde von N. Zelinsky und Stadnikoff[1]) gezeigt, daß Ketone und Aldehyde unter bestimmten Bedingungen leicht mit Cyankalium und Ammoniumchlorid in Reaktion treten. Es erschien uns interessant, zu prüfen, inwiefern diese äußerst einfache Darstellungsmethode der α-Aminosäuren auch auf Diketone ausgedehnt werden kann, und als erstes Untersuchungsobjekt wählten wir Acetonylaceton und p-Diketohexamethylen (s. folgende Abhandlung).

Zur Darstellung der erwarteten Diamino-dicarbonsäure wurden 11.4 g Acetonylaceton ($^1/_{10}$ Mol.) zu einer wäßrigen Lösung von 13 g Cyankalium ($^2/_{10}$ Mol.) und 10.6 g Ammoniumchlorid ($^2/_{10}$ Mol.) gegeben, wobei eine kaum wahrnehmbare Selbsterwärmung stattfand. Nach 17-stündigem Stehen in der Kälte war noch ein deutlicher Blausäuregeruch vorhanden, weshalb das Reaktionsgemisch bis auf 60° in einer Druckflasche während vier Stunden erhitzt wurde. Hierauf wurde es unter sorgfältiger Kühlung mit gasförmiger Salzsäure gesättigt, mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt, ca. $1^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, auf einem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht. Der alkoholische Auszug wurde nach Entfernung des Alkohols sukzessive mit feuchtem Silberoxyd und mit Schwefelwasserstoff behandelt und aus der so gewonnenen Lösung der freien Aminosäure mittels feuchtem Kupferoxydhydrat deren Kupfersalz dargestellt, welch letzteres nach Abdampfen des Wassers in undeutlich krystallinischer Form erhalten wird. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol gelingt es, ein hellblau gefärbtes, gut krystallisiertes Salz zu isolieren, während ein anderes grünes, gummiartiges, zerfließliches Kupfersalz in der Mutterlauge zurückbleibt — letzteres wurde nicht näher untersucht. Das so gewonnene hellblaue Kupfersalz ist äußerst leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Bei der trocknen Natronkalkdestillation lieferte es eine braune Flüssigkeit von ausgesprochenem Pyrrolgeruch, welche die bekannte Fichtenspanreaktion in ganz besonders schöner Weise zeigte — ein Umstand, der vermutlich darauf hindeu-

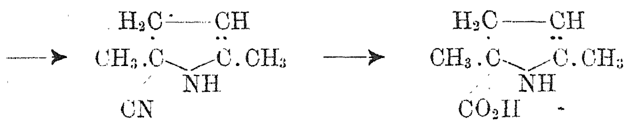
---

[1]) Diese Berichte **39**, 1722 [1906].

tete, daß die Reaktion in folgender Weise unter Ringschließung und Bildung der *α,α'*-Dimethyl-pyrrolin-*α*-carbonsäure stattgefunden hätte:

$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3 + NH_4Cl + CNK$$
$$= ClK + OH_2 + CH_3.C(CN)(NH_2).CH_2.CH_2.CO.CH_3$$

$$CH_3.C(CN)(NH_2).CH_2.CH_2.CO.CH_3$$
$$\longrightarrow CH_3.C(CN)(NH_2).CH_2.CH:C(OH).CH_3$$



In Anbetracht der bekannten Paalschen Pyrrolsynthese hat diese Deutung des Reaktionsverlaufs nichts unwahrscheinliches an sich; auch wurde sie von der Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Kupfersalzes unterstützt:

0.0805 g Sbst.: 0.0180 g CuO. — 0.1753 g Sbst.: 0.3141 g CO_2, 0.0949 g H_2O. — 0.1475 g Sbst.: 10.4 ccm N (23°, 746 mm). — 0.1868 g Sbst.: 13.2 ccm N (15°, 738 mm).

$(C_7H_{10}O_2N)_2Cu$.	Ber. C 48.91,	H 5.88,	N 8.18,		Cu 18.38.
	Gef. » 48.86,	» 6,01,	» 7.80,	8.03,	» 17.87.

Sehr eigentümlich ist das Verhalten des Kupfersalzes bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff: letzterer trübt die neutralen Lösungen des Salzes auch bei noch so langem Einleiten nicht im geringsten, wogegen die sauren Lösungen sofort gefällt werden. Auf solchem Wege wurde das Chlorhydrat der freien Säure als ein in Wasser und Alkohol äußerst leicht löslicher Sirup erhalten, der bei langem Stehen zu schönen strahligen Aggregaten langer Nadeln erstarrte.

Um nun das als erstes Reaktionsprodukt auftretende Monoaminoketonitril zu fassen, haben wir zu einer wäßrigen Lösung von 5.3 g Ammoniumchlorid und 11.4 g Acetonylaceton (je $^1/_{10}$ Mol.) unter starker Kühlung tropfenweise eine abgekühlte wäßrige Lösung von 6.2 g Cyankalium (etwas weniger als $^1/_{10}$ Mol.) zugegossen und das Reaktionsgemisch nach einigem Stehen mit Äther gut ausgeschüttelt. Nach Verjagen des Äthers hinterblieb ein Öl, das sorgfältig im Vakuum fraktioniert wurde. Die Hauptfraktion siedete bei 108° (unter 17 mm). Die Ausbeuten waren sehr gut.

Ein anderer Versuch zur Darstellung des Monoaminoketonitrils wurde in der Weise gemacht, daß 22 g Cyankalium und 18.4 g Ammoniumchlorid mit Ligroin überschichtet und mit 20 g Acetonylaceton und 1 g Wasser versetzt wurden; hiernach wurde das Ganze auf einer Schüttelmaschine 3 Stunden geschüttelt und die untere ölige Schicht mit Äther aufgenommen. Das auf

diese Weise in ebenso guter Ausbeute gewonnene Öl ist mit dem obigen identisch.

Die Fraktion 107° (16 mm) wurde analysiert:

0.2799 g Sbst.: 54.8 ccm N (21.5°, 741 mm). — 0.1539 g Sbst.: 28.5 ccm N (16°, 763 mm). — 0.1635 g Sbst.: 31.2 ccm N (17.5°, 759 mm).

$C_7H_{10}N_2$. Ber. N 22.89. Gef. N I. 21.6, II. 21.68, III. 22.12.

$C_7H_{12}N_2O$. Ber. » 20.00.

Die Präparate I und II wurden in Ligroinlösung, Präparat III in wäßriger Lösung bereitet. In allen dreien lag somit ein Gemisch des Monoaminoketonitrils und seines der Enolform entsprechenden Anhydrids vor. Daß aber das analysierte Öl tatsächlich ein Amino-ketonitril enthielt, geht ganz unzweideutig aus seinem Verhalten gegen Semicarbazidchlorhydrat hervor, mit dem es ein sowohl in Wasser als in Alkohol sehr schwer lösliches Semicarbazon liefert. Letzteres wurde zur Analyse aus viel kochendem Wasser umkrystallisiert:

0.1246 g Sbst.: 39.7 ccm N (18.5°, 732 mm).

$C_8H_{15}N_5O$. Ber. N 35.57. Gef. N 35.75.

Verseift man das rohe Aminonitril mit Salzsäure, so erhält man wieder die freie Säure, deren Kupfersalz seinem Verhalten nach mit dem oben beschriebenen identisch ist und gleich jenem von Semicarbazid nicht gefällt wird.

0.1700 g Sbst.: 0.0380 g CuO.

$(C_7H_{10}O_2N)_2Cu$. Ber. Cu 18.38. Gef. Cu 17.86.

Wir sind damit beschäftigt, die freie α,α'-Dimethylpyrrolin-α-carbonsäure selbst näher kennen zu lernen und von ihr zum entsprechenden Pyrrolinderivat überzugehen.

---

391. N. Zelinsky und N. Schlesinger: Über 1.4-Diamino-hexahydroterephthalsäure.

[Aus dem Organischen Laboratorium der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 10. Juni 1907.)

Zur Darstellung des Diaminonitrils aus 1.4-Cyclohexandion wurden 21.6 g dieses Diketons (²/₁₀ Mol.) und 25 g Ammoniumchlorid (etwas mehr als ⁴/₁₀ Mol.) in möglichst wenig Wasser gelöst und mit einer konz. Lösung von 26 g Cyankalium (⁴/₁₀ Mol.) versetzt, wobei sehr starke Selbsterwärmung eintrat. Nach dem Erkalten krystallisiert das Diaminonitril in weißen, glänzenden, fett anzufühlenden Schuppen aus, die, ohne zu schmelzen, sich gegen 193° zersetzen. Der Körper ist äußerst unbeständig, wird schon von kaltem

Wasser zersetzt und kann deswegen aus heißem Wasser nur unter starker Zersetzung umkrystallisiert werden. In Äther und anderen organischen Lösungsmitteln ist er fast unlöslich. Zur Analyse wurde deswegen ein nicht umkrystallisiertes, sondern bloß mit Eiswasser, Alkohol und Äther chlorfrei gewaschenes und über Schwefelsäure getrocknetes Präparat verwendet.

0.1143 g Sbst.: 34.3 ccm N (22°, 742 mm).

$C_6H_8(CN)_2(NH_2)_2$. Ber. N 34.18. Gef. N 33.07.

Zwecks Verseifung wurde das Diaminonitril in kleinen Portionen in eisgekühlte, konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, nach zweitägigem Stehen bis zur völligen Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, mit sehr viel Wasser versetzt und die klare Lösung stark eingedampft. Nach dem Erkalten schied sich das schwefelsaure Salz der gesuchten Diaminosäure in borstigen Drusen langer Nadeln aus, die zur Analyse zweimal aus verdünnter Schwefelsäure umkrystallisiert wurden.

0.1446 g Sbst.: 11.8 ccm N (20°, 757 mm). — 0.1478 g Sbst.: 0.1132 g $BaSO_4$.

$C_6H_8(CO_2H)_2(NH_2)_2.H_2SO_4$. Ber. N 9.35, S 10.67.
Gef. » 9.30, » 10.52

Das so erhaltene schwefelsaure Salz schmilzt selbst bei 285° nicht und scheint hierbei auch sonst keine Veränderung zu erleiden. In Säuren ist es leicht löslich, von Wasser wird es zum Teil aufgenommen, zum größeren Teil aber hydrolytisch, unter Bildung der freien Diaminosäure, gespalten. Bequemer läßt sich diese letztere aus ihren Salzen durch genaue Neutralisation erhalten.

Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Diaminosäure.

0.0925 g Sbst.: 11.3 ccm N (19°, 754 mm). — 0.0920 g Sbst.: 0.1586 g CO_2, 0.0585 g H_2O.

$C_8H_{14}O_4N_2$. Ber. C 47.44, H 7.00, N 13.89.
Gef. » 47.01, » 7.06, » 13.93.

Die 1.4-Diamino-hexahydro-terephthalsäure bildet ein in Wasser, Alkohol, Äther und anderen neutralen organischen Solvenzien unlösliches Krystallpulver, das ohne Veränderung bis auf 295° und höher erhitzt werden kann. In Eisessig ist sie fast unlöslich, leicht löslich hingegen in Mineralsäuren, in Ätzkali, Ätznatron und in wäßrigem Ammoniak, aus welch letzterem sie bequem umkrystallisiert wird. Ein Platinchloriddoppelsalz konnte nicht erhalten werden; an seiner Stelle schied sich stets nur das schön krystallisierende Chlorhydrat der Diaminosäure aus.

Aus den Mutterlaugen der umkrystallisierten Diaminosäure gelang es einmal, ca. 0.2 g einer anderen, leicht in Wasser löslichen und von Semicarbazidchlorhydrat fällbaren Säure zu gewinnen, welche, ihrem Stickstoffgehalt

nach zu urteilen, die dem 1.4-Cyclohexandion entsprechende Ketoaminosäure sein könnte.

0.1370 g Sbst.: 11.7 ccm N (18°, 751 mm).

$C_6H_8O(NH_2)(CO_2H)$. Ber. N 8.91. Gef. N 9.74.

Der Versuch aber, diese vermutliche Ketomonoaminosäure in größerer Menge darzustellen, ging fehl, da als Hauptprodukt der Einwirkung von Cyankalium und Ammoniumchlorid auf 1.4-Cyclohexandion, unabhängig von den angewendeten relativen Mengen der Ingredienzien, stets die oben beschriebene 1.4-Diaminohexahydroterephthalsäure auftrat.

392. N. Zelinsky und N. Schlesinger: Über 1.4-Dioxy-hexahydro-terephthalsäure.

[Aus dem Organischen Laboratorium der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 10. Juni 1907.)

Gelegentlich der Darstellung einer Diaminosäure aus 1.4-Cyclohexandion (s. voranstehende Abhandlung) schien es uns geboten, auch die entsprechende, in freiem Zustande bisher unbekannte Dioxysäure zu gewinnen.

Zur Herstellung des Dioxynitrils wurden zu einer wäßrigen Lösung von 13.0 g Cyankalium ($^2/_{10}$ Mol.) und 10.8 g Cyclohexandion ($^1/_{10}$ Mol.) langsam, aber ohne Kühlung 20 ccm rauchender Salzsäure (ca. $^2/_{10}$ Mol.) gegeben und die nach zwei Tagen von einer geringen Menge harziger Substanz abfiltrierte Lösung gründlich mit Äther ausgeschüttelt. Der nach Verdampfen des Äthers hinterbliebene Rückstand wurde auf einen Tonteller gebracht, dann zur Analyse aus heißem Wasser rasch umkrystallisiert und mit Alkohol und Äther nachgewaschen.

0.1225 g Sbst.: 18.3 ccm N (21°, 757 mm).

$C_6H_8(OH)_2(CN)_2$. Ber. N 17.31. Gef. N 16.93.

Das so erhaltene Cyanhydrin ist in reinem Zustande in kaltem Wasser schwer löslich, ebenso in Alkohol und Äther, während das von Baeyer und Noyes[1]) in einer etwas anderen Weise dargestellte Cyanhydrin in kaltem Wasser schwer löslich war, sehr leicht aber von Alkohol und leicht von Äther aufgenommen wurde. Auch schmolz dieses Cyanhydrin unter Zersetzung bei 180°, während das unsrige bei 152—154°, ebenso unter Zersetzung, schmilzt.

Das rohe Cyanhydrin wurde mit Äther gewaschen und dann verseift. Zu diesem Zwecke wurde es unter sorgfältiger Kühlung und in kleinen Portionen in konzentrierte Schwefelsäure eingetragen,

[1]) Diese Berichte **22**, 2176 [1889].

nach 24 Stunden mit 2 Volumen Wasser verdünnt und 1 Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei alles rasch in Lösung ging. Am nächsten Tage hatten sich farblose Nadeln abgeschieden, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser über Schwefelsäure getrocknet wurden.

0.1302 g Sbst.: 0.2663 g CO_2, 0.0699 g H_2O.

$C_6H_8(OH)_2(CO_2H)_2$. Ber. C 47.01, H 5.93.

Gef. » 47.40, » 5.97.

Die Dioxy-hexahydro-terephthalsäure schmilzt unter teilweiser Zersetzung und Sublimation bei 122°, ist schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in warmem.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Bariumsalz mittels Bariumcarbonat dargestellt; es krystallisiert sehr schön aus heißem Wasser in büschelförmig vereinigten Prismen, denen abgeplattete Krystalle beigemengt sind, und enthält drei Moleküle Krystallwasser, das nur schwer zu vertreiben ist. Analyse des mit Alkohol und Äther gewaschenen, frisch dargestellten Bariumsalzes:

0.2668 g Sbst. verloren bei schließlich bis auf 180° gesteigerter Temperatur 0.0369 g und lieferten 0.1577 g Bariumsulfat.

$C_6H_8(OH)_2(CO_2)_2Ba + 3H_2O$. Ber. H_2O 13.73, Ba 34.91.

Gef. » 13.83, » 34.80.

Es wäre interessant, die gegenseitigen Beziehungen der von uns dargestellten Diamino- und Dioxysäure aus 1.4-Cyclohexandion kennen zu lernen und ihre Zugehörigkeit zur *cis*- oder *trans*-Reihe zu ermitteln, was wir denn auch in nächster Zeit tun wollen.

---

393. W. Manchot und W. Kampschulte: Über die Einwirkung von Ozon auf metallisches Silber und Quecksilber.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 6. Juni 1907.)

Als eine charakteristische Reaktion des Ozons, insbesondere zur Unterscheidung von Wasserstoffsuperoxyd, wird in allen Beschreibungen seine Fähigkeit, blankes Silber zu schwärzen, angeführt, doch ist nirgends etwas Näheres darüber gesagt, wie der Versuch ausgeführt werden soll[1]), so daß man vermuten möchte, er müsse ohne weiteres gelingen.

[1]) Ausgenommen die Verwendung von flüssigem Ozon von H. Erdmann, diese Berichte **37**, 4741 [1904].

Hält man jedoch ein Silberstück an die Mündung einer Siemensschen Ozonröhre, so bekommt man bei trocknem Ozon meist keine sofortige Schwärzung, allenfalls nach einiger Zeit ein paar undeutliche schwarze Flecken. Mit feuchtem Silber gelingt der Versuch zwar gewöhnlich etwas leichter, aber die Reaktion ist immer noch wenig charakteristisch und unsicher. Sie gilt deshalb wohl vielfach als eine solche, welche sich zur Demonstration nicht besonders eignet[1]).

Gelegentlich eines Vorlesungsversuches machte ich die Beobachtung, daß die Schwärzung sich sehr leicht demonstrieren läßt, wenn man das Silber erhitzt. Man braucht es nur kurze Zeit etwa bis zur kaum beginnenden Rotglut in die Flamme zu halten und dann vor die Mündung der Ozonröhre zu bringen, so zeigen sich beim Abkühlen nach wenigen Sekunden schwarze Flecken, die bei weiterem Erkalten immer größer werden, und man kann in kürzester Zeit eine Silberschale vollständig mit den schönen blauen Anlauffarben überziehen, bis bei einer Temperatur, welche erheblich über Zimmertemperatur liegt, die Reaktion undeutlich und schließlich unmerklich wird.

Über diesen Einfluß der Hitze liegen, wie es scheint, keine Versuche vor, vielleicht standen ihnen die älteren Angaben über die Zerstörung des Ozons durch Hitze im Wege.

Wir haben deshalb einige Versuche angestellt, um die Temperaturwirkung genauer festzulegen.

Die Versuchsanordnung war folgende:

Wir kochten in einem Rohr aus chemisch reinem Silber von etwa 30 cm Länge und 1½ cm Durchmesser unter Rückfluß Flüssigkeiten von bekanntem Siedepunkt oder Gemische von solchen. Das Thermometer hing im Dampf der Flüssigkeit, und man probierte an der Stelle von außen, wo sich innen die Kugel des Thermometers befand.

Das Ozon wurde mittels einer Siemens-Röhre erzeugt. Man probierte bei stets gleicher Volt- und Amperezahl, sowie gleicher Litergeschwindigkeit des Sauerstoffstroms zunächst, ob beim Daraufleiten und sofortigen Wegnehmen des Ozonstroms eine Veränderung des Silbers zu bemerken war. War dies nicht der Fall, so ließ man etwas länger, einige Sekunden oder Minuten, einwirken.

Bei einer anderen Reihe von Versuchen bestimmte man die benutzte Ozonkonzentration in jedem einzelnen Falle.

Dies ließ sich sehr leicht in der Weise ausführen, daß man das Ozonrohr mit einer Gasbürette (Nitrometer von 100 ccm Inhalt zwischen den Hähnen) verband und beim Austritt des Gases aus

[1]) vergl. Arnold und Mentzel, diese Berichte **35**, 1326 [1902].

letzterer mit dem Silber probierte. Hierauf wurde die Bürette geschlossen und der Ozongehalt jodometrisch[1]) bestimmt. Die folgenden Angaben beziehen sich auf eine Ozonkonzentration von ca. 0.2 Volumprozenten (4 Volt, $^3/_4$ Ampère, 1 l trockner Sauerstoff in 4 Minuten):

Bei 100° sah man nach $^1/_4$ Minute einen milchweißen Anflug mit schwachem goldgelbem Kern auftreten, der leicht abwischbar war, bei 132° (Amylalkohol) nach einigen Sekunden einen sehr schwachen, weißlichgelben Anflug, der nur sehr langsam deutlicher wurde. Bei 154° (Anisol) bemerkte man nach einer Minute das Auftreten eines dunklen bläulichen bis stahlblauen Anhauchs, der bei 185° (Anilin) in noch kürzerer Zeit deutlicher wurde. Bei 197° (*o*-Toluidin) erscheint nach wenigen Sekunden ein deutlicher goldgelber Anflug, der durch braun und violett hindurch schließlich stahlblau wird. Bei 215° (Menthol) treten diese schönen Anlauffarben noch stärker auf; eine weitere Zunahme wurde gegen 230° hin beobachtet und bei 237° (Chinolin) endlich momentanes Auftreten eines ausgedehnten, intensiv stahlblauen Fleckens mit violetten Rändern. Das prachtvolle Farbenspiel dieser schönen Reaktion ist bei 220—240° am besten wahrzunehmen. Bei 265° (Phenylessigsäure) treten die Anlauffarben mehr zurück, der stahlblaue Anflug verblaßt rasch. Die Wirkung nimmt deutlich ab und noch mehr bei 277° und 305° (Diphenylamin), wo der erste goldbraune Anflug und die irisierenden Färbungen viel weniger hervortreten, indem die stahlblauen Flecken rasch schwarz werden und nach Unterbrechen des Ozonstroms in kurzer Zeit verschwinden, falls man nicht rasch abkühlt (s. unten). Bei 348° (Anthracen) hat man sofort einen dunkel- bis schwarzblauen Flecken. Bei [illegible]7° (Reten) dauerte es bereits $^1/_4$ Minute, bis man eine schwache Färbung erzielen konnte, die sogleich schieferschwarz war und in wenigen Minuten verschwand.

Für noch höhere Temperaturen diente das silberne Rohr als Luftbad, wobei es zum größten Teil mit Asbest umwickelt war und nur eine schmale Zone, an welche innen das Thermometer anstieß, zum Probieren freiblieb. Bei 415° war die Reaktion bereits äußerst schwach, bei 435° waren noch sehr undeutliche Spuren bemerkbar, und bei 450° war keine Veränderung mehr zu erkennen. Daß in Übereinstimmung damit die Reaktion erst beträchtlich unterhalb der schwachen Rotglut beginnt, wurde schon oben erwähnt. Der Vollständigkeit halber haben wir noch festgestellt, daß geschmolzenes Silber bis zum Erstarrungspunkt hin keinerlei Reaktion zeigte.

---

[1]) Ladenburg und Quasig, diese Berichte **34**, 1184 [1901].

Diese Versuche wurden mit sorgfältig getrocknetem Ozon ausgeführt. In den Handbüchern heißt es dagegen: »vollständig trocknes Ozon oxydiert nicht trocknes Silber«[1]).

Mit feuchtem Ozon erhielten wir bei diesem Verfahren die gleichen Resultate.

Die Reaktion ist also am deutlichsten um 240° herum. Oberhalb dieser Temperatur nimmt die Gesamtwirkung durch schnellere Zersetzung des Oxyds wieder ab. In allen Fällen verblassen die Färbungen, wenn nach dem Aufhören des Ozonstroms weiter erhitzt wird.

Mit stärkerer Ozonkonzentration hat man bei den einzelnen Temperaturen entsprechend stärkere Wirkungen. Die angegebene schwache Konzentration wurde deshalb gewählt, weil sich mit dieser die Abstufung in der Wirkung verschiedener Hitzegrade gut erkennen läßt.

Alle diese Angaben gelten nur, wenn die Oberfläche des Silbers vollständig rein ist. Außer häufiger Behandlung mit Benzol, um etwaiges Fett zu entfernen, wurde das Rohr vor jedem Versuch mit reinem, feuchtem Sand abgerieben, abgespült und mit einem reinen Tuch abgewischt, und zwar haben wir in diesem Verfahren das einzige Mittel gefunden, um eine gleichmäßige Beschaffenheit der Metalloberfläche zu erreichen.

Bei anderer Präparierung beobachteten wir starke Abweichungen, welche uns zunächst rätselhaft waren. Als z. B. das Silber mit Schmirgelpapier abgerieben war, bekam man bereits in der Kälte augenblicklich eine sehr starke Wirkung. Eine mit Salpetersäure frisch angeätzte, sorgfältig abgespülte und getrocknete Silberplatte zeigte die gleiche Eigentümlichkeit.

Es gelang uns indessen, die Ursache dieser auffallenden Erscheinung zu finden. Sie besteht darin, daß eine große Anzahl von Stoffen, wenn sie auch nur in äußerst geringer Menge der Oberfläche des Silbers anhaften, selbst bei sehr verdünntem Ozon augenblickliche Schwärzung in der Kälte herbeiführen.

Als besonders wirksam hat sich in erster Linie das Eisenoxyd erwiesen. Hierauf beruht die überraschende Wirkung von eisenhaltigem Glas- und Schmirgelpapier, im Gegensatz zu dem bei den vorerwähnten Versuchen benutzten feinen Sand, der sich als eisenfrei erwies und deshalb allein die Möglichkeit gab, stets die gleichen Erscheinungen zu reproduzieren.

---

[1]) Vergl. die Handbücher von Dammer, Gmelin-Kraut, Moissan.

Sehr stark wirken ferner[1]: Silber-, Kobalt-, Nickel-, Chromoxyd, Chromdioxyd, Mennige — diese ohne merklich dunkler zu werden —, Vanadinpentoxyd, Manganoxyd, Kupfer-, Thor- und Ceroxyd (geglühte reine Oxalate), Titandioxyd, Wolframsäure, Uranoxyd, weniger stark Molybdän-, Quecksilber-, Calcium- und Bariumoxyd, endlich schwach auch Ätznatron, welches letztere aber wegen seiner Weichheit schlecht haftet. Mit Jod und Schwefel konnten wir keine Wirkung beobachten.

Sehr wirksam sind auch fein verteiltes Ruthenium, Palladium und namentlich Platin.

Es wirken also besonders solche Substanzen, welche auch sonst als katalytische Sauerstoffüberträger bekannt sind[2]), und ihre Zahl läßt sich wohl leicht noch vermehren.

Noch auffallender sind die Erscheinungen, welche bei den folgenden Versuchen beobachtet wurden.

Reines, in der Kälte nicht reagierendes Silber wurde in der Hitze mit Ozon vollständig geschwärzt. Darauf wurde die Färbung durch Erhitzen bis zur Rotglut vertrieben, abgekühlt und das scheinbar rein metallische Silber in der Kälte wiederum dem Ozonstrom ausgesetzt. Es tritt augenblicklich äußerst starke Schwärzung gleichmäßig auf der ganzen Oberfläche ein, welche sehr rasch schön blau wird. Durch energisches Abreiben mit reinem Sand kann man diese Reaktionsfähigkeit dem Metall wieder nehmen. Wir schließen hieraus, daß äußerst geringe Mengen von Oxyd trotz dem Glühen auf dem Metall zurückbleiben[3]) und wie direkt aufgetragenes Silberoxyd (s. oben) die Reaktion herbeiführen. In der Tat gelingt es, mit dem durch Ozon in der Hitze entstehenden Oxyd, wenn man es abreibt und auf eine reine Silberfläche aufträgt, dieselbe Wirkung zu erzielen.

Wir erklären uns hierdurch auch die eigentümliche, oben schon erwähnte Wirkung der Salpetersäure. Eine Silberplatte, welche mehrere Stunden in verdünnter Salpetersäure gelegen hatte, so daß eine beträchtliche Schicht von ihrer Oberfläche abgelöst war, reagierte nach dem Abspülen und Trocknen schon in der Kälte sehr stark. Erhitzt man ein Stück von dieser rein metallisch aussehenden Platte, welches dem Ozon nicht ausgesetzt war, bis zur Rotglut, so sieht man gelbliche Flecken darauf herumwandern, und nach dem Erkalten reagiert auch dieses Stück noch glatt mit Ozon. Selbst als bis zum Schmelzen der

[1]) Alle folgenden Versuche sind mit trocknem Ozon ausgeführt.

[2]) Schönbein hat bereits beobachtet, daß viele Metalloxyde katalytische Zersetzung des Ozons bewirken.

[3]) Das Verhalten polierter Flächen ist das gleiche, auch gegenüber mechanisch aufgetragenen Katalysatoren, natürlich haften diese an der glatten Fläche weniger gut.

beiden Oberflächen einer solchen Platte erhitzt wurde, erhielt man auch auf den glatt gewordenen Teilen der Oberfläche in der Kälte augenblickliche Reaktion. Erst nach energischem Abreiben mit Sand war die Reaktionsfähigkeit verschwunden.

Analog verhält sich Silber, welches mit konzentrierter Schwefelsäure bis zur beginnenden Gasentwicklung erhitzt war und zwar nicht nur, wenn es hierbei grau geworden ist, sondern auch, wenn es sein metallisch weißes Aussehen bewahrt hat.

Indessen ist hier noch eine Beobachtung zu erwähnen, nach welcher es zweifelhaft erscheinen könnte, ob es genügt, das oben erwähnte Verhalten des Silbers in der Kälte, wenn es mit Ozon oder Salpetersäure vorbehandelt war, durch Zurückbleiben von Silberoxyd zu erklären. Merkwürdigerweise läßt nämlich bei derartigen Platten nach einigen Stunden die Reaktionsfähigkeit ganz erheblich nach, wie man erkennt, wenn man zuerst ihre ganze Oberfläche möglichst gleichmäßig in der angegebenen Weise präpariert, darauf einen Teil sofort mit Ozon (in der Kälte) behandelt und den anderen Teil erst einige Stunden später [1]). Doch könnte dies daher rühren, daß der Kontakt zwischen Oxyd und Metall sich allmählich lockert, etwa infolge von Temperatureinflüssen. Letztere Vermutung scheint eine Bestätigung in der weiteren Beobachtung zu finden, daß auch eine mit Metalloxyden eingeriebene Oberfläche ihr Reaktionsvermögen allmählich verliert.

Da die Reaktion des Silbers mit Ozon sowohl durch Erwärmen wie durch Sauerstoffüberträger sehr erleichtert wird, ist von vornherein wahrscheinlich, daß sie auch bei gewöhnlicher Temperatur sichtbar werden muß, wenn das Ozon nur genügend konzentriert ist und genügend lange einwirkt. Indessen ist schwer festzustellen, wann diese Bedingungen erfüllt sind, da ja die beschriebene Wirkung von Verunreinigungen offenbar um so merklicher werden muß, je stärker das Ozon ist. Absolute Reinheit der Oberfläche aber dürfte wohl kaum zu erreichen sein. Mit dem stärksten Ozon, welches uns bisher zur Verfügung stand (3.5-proz.), war bei 20° nach 15 Minuten noch keine Veränderung der Oberfläche eingetreten. Hierbei befand sich das Silber in einem Glasrohr, durch welches das Ozon hindurch geleitet wurde. Erst nach 40 Minuten waren die ersten schwachen Anzeichen einer Oxydation gerade erkennbar, doch behaupten wir keineswegs, bei diesem Versuche bereits mit der größten erreichbaren Reinheit der Silberfläche operiert zu haben.

---

[1]) Es versteht sich von selbst, daß die betreffenden Flächen nicht mit Fingern berührt und vor Staub geschützt waren.

Die in der Kälte entstehenden Färbungen gehen sehr rasch von schwarz in ein schönes Blau über, welches dann schnell verblaßt[1]). Erhitzt man solche blaue Flecken, so werden sie schwarz. Oberhalb von etwa 300° erhielt man überhaupt nur blauschwarze bis schwarze Flecken. Diese in der Hitze erzeugten Färbungen, sowohl die schwarzen wie die blauen (240°), sind nach raschem Abkühlen viel beständiger als die in der Kälte entstandenen. Es läßt sich aus diesen Farbenänderungen schwer etwas Bestimmtes schließen, da sie wohl sehr von der Schichtdicke abhängen, doch weist die größere Beständigkeit der in der Hitze gebildeten Flecken auf die Möglichkeit hin, daß hier durch Umlagerung oder Zersetzung ein anderes Oxyd entsteht wie in der Kälte.

Quecksilber verhält sich gegen Ozon in der Hitze dem Silber analog. Die Beobachtungen wurden so ausgeführt, daß man Quecksilber in kleinen Reagensröhren im Flüssigkeitsbad erhitzte und bei einer bestimmten Temperatur das Ozon darauf leitete.

Die folgenden Angaben beziehen sich auf 1.5-prozentiges trocknes Ozon (1 l in 30 Minuten, 3/4 Ampère, 4 Volt). Für stärkere oder schwächere Konzentrationen sind sie natürlich entsprechend zu modifizieren.

Bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet man bekanntlich, daß das Quecksilber deformiert wird, an der Oberfläche gerinnt und an den Glaswänden haftet. Merkwürdigerweise verschwindet diese Erscheinung nach Entfernung des Ozons in kurzer Zeit, indem das Metall bis auf einen meist geringen Rest wieder zusammenläuft. Bei ca. 55° bemerkte man braune Anflüge, welche gegen 100° hin deutlicher wurden und bei 115° sofort auftraten. Bei 120° beobachtete man oberhalb der Flüssigkeit momentanes Auftreten von schwachen braunen Dämpfen, die bei den weiteren, von 10° zu 10° ausgeführten Versuchen immer intensiver werden. Bei 140° beobachtet man neben der braunen Färbung blaue Anlauffarben, ähnlich wie beim Silber. Bei 160°, noch mehr bei 170°, füllt sich das Röhrchen sofort mit dicken braunen Dämpfen und die Oberfläche wird momentan stahlblau. Dies ist die Temperatur der stärksten Einwirkung. Bei 180° ist die Wirkung noch stark, beginnt aber deutlich abzunehmen. Letzteres wird bei 190° noch deutlicher, und die Flecken verschwinden beim Wegnehmen des Ozons noch rascher als vorher. Bei 200° ist auch die Braunfärbung der Dämpfe bereits schwächer, die Oberfläche wird zwar momentan, aber weniger intensiv verändert.

Da die braunen Dämpfe jedenfalls eine etwas niedrigere Temperatur haben als die Metalloberfläche und die Beobachtung erschweren,

---

[1]) So auch Erdmann a. a. O.

wurde weiterhin mit einem mit Quecksilber gefüllten offenen Tiegel, in welchen das Thermometer eintauchte, operiert. Hierbei konnte man bei 238° noch einen gelbbraunen Anflug auf der Oberfläche des Metalls wahrnehmen, der aber momentan verschwand. Bei 250° endlich war keine Einwirkung auf dem blanken Spiegel des Metalls zu erkennen. Die oberhalb der Flüssigkeit immer noch auftretenden braunen Dämpfe erschweren eine genaue Beobachtung.

Man beobachtet also beim Quecksilber wie beim Silber erst zunehmende, dann wieder abnehmende und schließlich verschwindende Wirkung des Ozons, nur daß das Temperaturintervall, in dem dies stattfindet, nach unten hin verschoben ist.

Auch hier weisen die Erscheinungen darauf hin, daß eine rasche Zersetzung des primären Produkts eintritt, denn in dem entstehenden braungelben Quecksilberoxyd konnten wir Superoxyd bisher nicht mit Sicherheit nachweisen, andererseits aber wird die Einwirkung des Ozons bereits bei einer Temperatur verschwindend, welche weit unterhalb der Temperatur völliger Zersetzung des Quecksilberoxyds liegt. Hieraus darf man schließen, daß das Quecksilberoxyd sekundäres Produkt ist und die Bildung des primären Produkts oberhalb 250° verschwindet.

Mit dem weiteren Studium der Oxydationsprozesse und dem Verhalten anderer Metalle sind wir beschäftigt. Auch haben wir begonnen, mit stärkerem Ozon zu operieren, wie es nach Harries und nach Jannasch jetzt zugänglich ist.

---

394. W. Herz und Bruno Mylius: Die Geschwindigkeit der Addition von Jod an Allylalkohol.

(Eingegangen am 6. Juni 1907.)

Vor kurzem haben wir die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Brom und Zimtsäure studiert[1]. In Fortführung dieser Versuche haben wir jetzt die Addition von Halogen an Allylalkohol zum Gegenstand unserer Untersuchungen gewählt. Die Vereinigung von Brom mit Allylalkohol[2] geht so schnell, daß es nicht möglich ist, sie messend zu verfolgen, dagegen gelingt die Messung bei der Anlagerung von Jod[3]. Die zwischen beiden Stoffen sich abspielende Reaktion ent-

[1] Diese Berichte **39**, 3816 [1906].

[2] Markownikoff, Z. Chem. **1864**, 68; Tollens, Ann. d. Chem. **156**, 166; Fink, Monatsh. für Chem. **1887**, 561.

[3] Hübner und Lellmann, diese Berichte **13**, 460 [1880]; **14**, 207 [1881].

spricht unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen der Gleichung:

$$CH_2:CH.CH_2.OH + J_2 = CH_2J.CHJ.CH_2.OH.$$

Diese Umsetzung führt wie alle derartige Reaktionen zu einem Gleichgewicht[1]), das aber hier so weit nach der Seite der Dijodpropylalkoholbildung verschoben ist, daß man praktisch die Jodaddition als bis zu Ende gehend ansehen kann.

Der zu den Versuchen benutzte Allylalkohol wurde von Kahlbaum bezogen und zweimal 3 Stunden über gebranntem Kalk und einmal über metallischem Calcium am Rückflußkühler erhitzt, bis sich der Siedepunkt nicht mehr änderte, der bei 747.1 mm Druck 94.5—95.5° betrug. Das spez. Gewicht d_{25}^{25} wurde zu 0.8491 gefunden. Das verwendete Jod war reines Kahlbaumsches resublimiertes Jod, das noch einmal mit Jodkalium und dann einmal allein sublimiert und darauf im Exsiccator mehrere Tage getrocknet wurde. Als Lösungsmittel dienten die reinsten Kahlbaumschen Präparate von Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff; sie wurden über Chlorcalcium getrocknet und unmittelbar vor dem Gebrauch abdestilliert.

Während wir früher bei unseren Bromadditionsversuchen in zugeschmolzenen Gefäßen arbeiten mußten, ergab uns hier das Experiment, daß bei der geringeren Flüchtigkeit des Jods diese Vorsicht unnötig ist. Die Versuche wurden also in gut schließenden (hellen) Stöpselflaschen bei 25° im Wasserthermostaten ausgeführt. Abgewogene Mengen von Allylalkohol und Jod wurden getrennt in den Lösungsmitteln gelöst und zusammengegossen, worauf nach bestimmten Zeiten die verbrauchten Jodmengen mit titrierter Natriumthiosulfatlösung gemessen wurden. Der Endpunkt der Titration ist durch Stärkelösung gut zu erkennen; ganz allmählich findet eine Nachbläuung statt.

Entsprechend der obigen Umsetzungsgleichung handelt es sich um eine bimolekulare Reaktion, der die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = K(A-x)(B-x)$$

oder nach Integration unter Berücksichtigung, daß für $t=0$ auch $x=0$ ist,

$$\frac{1}{t(A-B)} \log nat \frac{B(A-x)}{A(B-x)} = const.$$

zukommt. Bei der Ausrechnung haben wir an Stelle der natürlichen Logarithmen die Briggschen Logarithmen benutzt.

---

[1]) Bauer, Journ. für prakt. Chem. [2] **72**, 201; diese Berichte **40**, 918 [1907].

In den folgenden Tabellen bedeuten A die Millimolmenge Allylalkohol und B die Millimolmenge J_2 in 20 ccm Lösung, t die Zeiten in Stunden, x die umgesetzten Millimolmengen und K die Konstanten.

Versuche in Chloroform-Lösung.

Tabelle 1.

A = 4.365. B = 0.6279.

t	x	K
9	0.1312	$2.6 \cdot 10^{-3}$
21	0.2962	3.1 »
26	0.3323	2.9 »
32	0.3890	3.2 »
40	0.3988	2.7 »
53	0.4780	2.9 »

Tabelle 2.

A = 2.983. B = 0.6847.

t	x	K
16	0.1598	$2.5 \cdot 10^{-3}$
25	0.2789	3.2 »
31	0.2910	2.7 »
44	0.3379	2.4 »
70	0.4691	2.7 »

Die Konstanz der unter K stehenden Werte zeigt die Gültigkeit der bimolekularen Reaktionsgleichung an. Die K-Werte sind auch, wie die Theorie verlangt, von den Anfangskonzentrationen unabhängig. Diese Regelmäßigkeit gilt aber nur so lange, als die Konzentration des Alkohols wesentlich höher als die des Jods ist.

Tabelle 3.

A = 1.0315. B = 0.5344.

t	x	K
46	0.2098	$5.2 \cdot 10^{-3}$
120	0.3563	4.9 »
144	0.3835	4.9 »
214.5	0.4005	3.6 »
312	0.4206	2.8 »

Tabelle 4.

A = 0.5945. B = 0.5344.

t	x	K
38.5	0.0945	$4.0 \cdot 10^{-3}$
72	0.1633	4.4 »
102	0.1930	3.9 »
141.5	0.2311	3.8 »
196	0.2450	3.0 »
270	0.2831	2.9 »
338	0.3078	2.8 »

In diesen beiden Fällen, wo die Konzentration des Alkohols nur doppelt oder eben so groß wie die des Jods ist, können nur die ersten unter K stehenden Werte als Konstanten bezeichnet werden; später erscheint stets ein fallender Gang. Es muß also während der langen Versuchsdauern bei diesen geringeren Konzentrationen eine anhaltende Ursache vorhanden sein, welche die Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamt.

Versuche in Schwefelkohlenstoff-Lösung.

Tabelle 5.
A = 4.411. B = 0.539.

t	x	K
7	0.1911	$6.3 \cdot 10^{-3}$
9	0.2479	7.0 »
16	0.3685	7.6 »
19	0.3871	6.9 »
26.5	0.4312	6.4 »

Tabelle 6.
A = 2.481. B = 0.539.

t	x	K
20	0.1480	$2.9 \cdot 10^{-3}$
45.5	0.2769	3.0 »
54.5	0.3107	2.9 »
67.5	0.3322	2.7 »

Die K-Werte in Chloroform und Schwefelkohlenstoff stimmen bei den nahezu gleichen Konzentrationen von Tabelle 2 und 6 überein; bei der höheren Konzentration von Tabelle 1 und 5 ist die Geschwindigkeit in Schwefelkohlenstoff größer als im Chloroform.

Die Konstanten, die theoretisch von den Anfangskonzentrationen unabhängig sein sollten, sind dies bei den Schwefelkohlenstoffversuchen nicht. Beim Vergleich von Tabelle 5 und 6, wo die Konzentrationen von B gleich sind, während die beiden Werte von A sich annähernd wie 2 : 1 verhalten, zeigen die Konstanten beinahe das entsprechende Verhältnis. Diese Erscheinung weist auf eine Komplikation hin, deren nähere Beschaffenheit unbekannt ist. Der von uns untersuchte Fall ist nicht der erste, bei dem eine solche Schwierigkeit auftritt. Burke und Donnan [1]) haben bei der Umsetzung von Alkyljodiden mit Silbernitrat in alkoholischer Lösung ebenfalls einen bimolekularen Reaktionsverlauf feststellen können, bei dem sich in jeder Versuchsreihe Konstanten zeigten, die aber genau wie bei unseren Versuchen von den Anfangskonzentrationen abhängig sind.

Will man also vergleichende Versuche ausführen, so wird es sich empfehlen, gleich konzentrierte Lösungen zu untersuchen.

Versuch in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung.

Tabelle 7.
A = 4.375. B = 0.5452.

t	x	K
4.5	0.1913	$1.0 \cdot 10^{-2}$
5	0.2322	1.1 »
6	0.2514	1.1 »
8	0.3029	1.0 »
10	0.3332	1.0 »

[1]) Journ. Chem. Soc. **85**, 553.

Die Reaktion geht also schneller als in den entsprechenden Konzentrationen bei Chloroform (Tabelle 1) und bei Schwefelkohlenstoff (Tabelle 5).

Eine große Zahl von Versuchen stellten wir in Lösungsmittelgemengen an [1].

Versuche in Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff-Gemengen.

Tabelle 8.

$^1/_4$ CCl_3H, $^3/_4$ CCl_4
A = 4.422. B = 0.5382.

t	x	K
3	0.0687	$4.5 \cdot 10^{-3}$
20	0.3473	5.3 »
29	0.4019	4.9 »

Tabelle 9.

$^1/_2$ CCl_3H, $^1/_2$ CCl_4
A = 4.376. B = 0.6573.

t	x	K
10	0.2408	$4.7 \cdot 10^{-3}$
23	0.4246	4.8 »
30.5	0.4746	4.5 »

Tabelle 10.

$^3/_4$ CCl_3H, $^1/_4$ CCl_4
A = 4.433. B = 0.5382.

t	x	K
21	0.2499	$3.0 \cdot 10^{-3}$
29	0.3069	3.0 »
39	0.3610	2.9 »

Die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit, die in reinem Kohlenstofftetrachlorid hoch ist (Tabelle 7), wird schon durch einen verhältnismäßig kleinen Zusatz von Chloroform (Tabelle 8) beinahe bis zur geringen Konstanten des Chloroforms (Tabelle 1) herabgedrückt; das Gemenge von $^3/_4$ Chloroform und $^1/_4$ Tetrachlorkohlenstoff (Tabelle 10) zeigt die Konstante des Chloroforms (Tabelle 1); ein Einfluß des Tetrachlorkohlenstoffs mit der hohen Konstanten ist nicht mehr wahrzunehmen. Dasselbe zeigen die folgenden Tabellen:

Versuche in Tetrachlorkohlenstoff-Schwefelkohlenstoff-Gemengen.

Tabelle 11.

$^1/_4$ CS_2, $^3/_4$ CCl_4
A = 4.425. B = 0.5302.

t	x	K
4	0.1249	$8.4 \cdot 10^{-3}$
6	0.2123	8.6 »
8	0.2656	8.8 »
11	0.3337	9.2 »

Tabelle 12.

$^1/_2$ CS_2, $^1/_2$ CCl_4
A = 4.498. B = 0.5483.

t	x	K
5	0.1960	$8.7 \cdot 10^{-3}$
7.5	0.2347	7.4 »
11	0.3312	8.5 »
23	0.4356	7.1 »

Tabelle 13.

$^3/_4$ CS_2, $^1/_4$ CCl_4,
A = 4.471. B = 0.5361.

t	x	K
9.66	0.2602	$6.8 \cdot 10^{-3}$
11	0.2852	7.1 »
21	0.4091	6.9 »
23	0.4126	6.8 »

[1]) Ältere derartige Versuche siehe bei Hemptinne und Bekaert, Ztschr. für physikal. Chem. **28**, 225.

Bei den Versuchen in Chloroform-Schwefelkohlenstoff-Gemengen wird die Geschwindigkeitskonstante schließlich noch unter die des Chloroforms herabgedrückt:

Tabelle 14.
$^1/_4$ CCl_3H, $^3/_4$ CS_2
A = 4.433. B = 0.5341.

t	x	K
28	0.2940	$2.9 \cdot 10^{-3}$
44	0.3577	2.6 »
53	0.3871	2.9 »

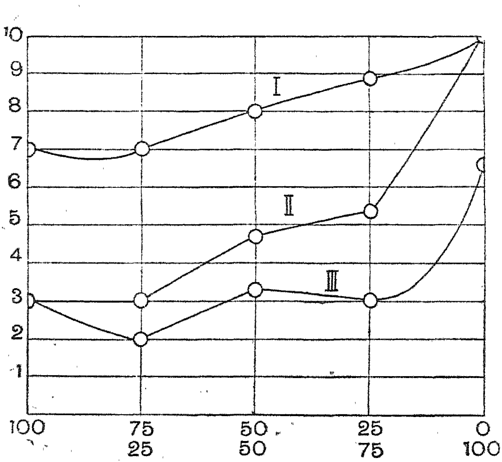
Tabelle 15.
$^1/_2$ CCl_3H, $^1/_2$ CS_2
A = 4.482. B = 0.5483.

t	x	K
5	0.0833	$3.2 \cdot 10^{-3}$
11	0.1671	3.3 »
23	0.2837	3.2 »

Tabelle 16.
$^3/_4$ CCl_3H, $^1/_4$ CS_2
A = 4.419. B = 0.5341.

t	x	K
28	0.2342	$2.1 \cdot 10^{-3}$
44	0.3141	2.1 »
56	0.3685	2.2 »
67.5	0.3773	1.9 »

Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten in den Lösungsmittelgemengen ist also sehr individuell und läßt sich am besten durch ein Kurvenbild darstellen, wo auf der Ordinatenachse die Konstanten und auf der Abszissenachse die Zusammensetzungen der Lösungsmittel angegeben sind.



I ist das Schwefelkohlenstoff-Kohlenstofftetrachlorid-Gemenge; der linke Anfangspunkt entspricht reinem Schwefelkohlenstoff, der rechte reinem Tetrachlorkohlenstoff.

II ist das Chloroform-Kohlenstofftetrachlorid-Gemisch; der linke Anfangspunkt entspricht dem reinen Chloroform, der rechte reinem Tetrachlorkohlenstoff.

III ist das Chloroform-Schwefelkohlenstoff-Gemisch; der linke Anfangspunkt entspricht dem reinen Chloroform, der rechte dem reinen Schwefelkohlenstoff.

Für die von uns untersuchten Fälle, bei denen ein größerer Überschuß von Allylalkohol verwendet wurde, kann man noch eine andere Reaktionsgleichung ausrechnen unter der Annahme, daß die Konzentration des Alkohols nur verhältnismäßig unbedeutend durch die Reaktion geändert wird. Führt man diese Konzentration daher

als konstant in die Gleichung ein [1]), so ergeben sich die Beziehungen einer scheinbar monomolekularen Reaktion:

$$\frac{dx}{dt} = KA(B-x)$$

$$KA = K_1$$

$$\frac{dx}{dt} = K_1(B-x)$$

und nach der bekannten Integration

$$\frac{1}{t} \log \text{nat} \frac{B}{B-x} = K_1.$$

In den folgenden Reihen sind für einige der vorhergehenden Tabellen, wo A erheblich größer als B ist, diese neuen Werte berechnet, die wirklich konstant erscheinen (an Stelle der natürlichen wurden die Briggschen Logarithmen benutzt).

Nach Tabelle 1	Nach Tabelle 2	Nach Tabelle 5
$K_1 = 1.1 \cdot 10^{-2}$	$K_1 = 7.2 \cdot 10^{-3}$	$K_1 = 2.7 \cdot 10^{-2}$
1.3 »	9.1 »	3.0 »
1.3 »	7.8 »	3.1 »
1.3 »	6.7 »	2.9 »
1.1 »	7.2 »	2.6 »
1.2 »		

Ein Blick auf diese neuen Konstanten der Tabellen 1 und 2 zeigt, daß diese Werte von den Anfangskonzentrationen abhängen, was als theoretische Folgerung der obigen Gleichung erscheint, in der K_1 gleich KA gesetzt worden ist, so daß K_1 stets mit A (der Anfangskonzentration des Alkohols) variiert. Es ist dies bekanntlich ein prinzipieller Unterschied dieser scheinbar monomolekularen Reaktion von einer wirklich monomolekularen, wo die Konstanten in jeder Versuchsreihe denselben Wert zeigen müssen. Die K_1-Werte von Tabelle 1 und 2 zeigen dasselbe Verhältnis wie die Alkoholkonzentrationen.

Breslau, 5. Juni 1907. Chemisches Institut der Universität.

[1]) Ostwald, Lehrbuch II, 2, 230 [1896—1902]. S. auch W. Biltz, Ztschr. für Elektrochem. **11**, 409.

395. J. Marcusson: Zur Theorie der Verseifung.

(2. Mitteilung.)

[Aus dem Kgl. Materialprüfungsamt.]

(Eingegangen am 23. Mai 1907; vorgetragen in der Sitzung vom Verf.)

Nach physikalisch-chemischen Untersuchungen von Kremann[1]) erfolgt die Verseifung der Fette theoretisch stufenweise, d. h. unter intermediärer Bildung von Mono- und Diglyceriden; Kremann gibt aber selbst an, die Verseifungsgeschwindigkeiten der einzelnen Acylgruppen seien nur so wenig verschieden, daß der Effekt derselbe sei, als ob der Ester eines einwertigen Alkohols mit der äquivalenten Menge Alkali verseift würde. Dies sei auch der Grund, weshalb es Balbiano[2]) mißlang, die Zwischenglieder der Reaktion zu fassen. Lewkowitsch glaubt demgegenüber, durch Bestimmung der Acetylzahlen partiell verseifter Fette die Existenz niederer Glyceride in den partiell verseiften Massen sicher festgestellt und damit bewiesen zu haben, daß auch praktisch die Verseifung stufenweise vor sich geht. Die von mir gegen die Beweiskraft seiner Versuche angeführten Untersuchungen[3]) hält Lewkowitsch nicht für stichhaltig und wirft mir vor, daß ich den logischen Fehler beginge, partielle Verseifung und stufenweise Verseifung zusammenzuwerfen[4]). Die von mir gewählten Versuchsbedingungen sollen im Gegensatz zu den von Lewkowitsch eingehaltenen gerade dazu angetan sein, die als Zwischenglieder der Verseifung auftretenden Mono- und Diglyceride weiter zu zerlegen.

Die Unterschiede in der Arbeitsweise von Lewkowitsch und mir sind nun folgende:

Lewkowitsch hat einige Pfund Fett oder Öl mit theoretischen Mengen wäßriger Alkalilauge, wie in der Seifenindustrie üblich, erhitzt, aus der Mischung in verschiedenen Stadien der Verseifung Proben entnommen und das aus diesen durch Ansäuern mit Salzsäure abgeschiedene Fett zur Bestimmung der Säurezahl und Acetylzahl verwendet. Bei meinen Versuchen wurden dagegen geringere Mengen, 50—100 g Öl, mit wechselnden Mengen Lauge gekocht, die Verseifung wurde bei den einzelnen Versuchen, nicht beim gleichen Versuch, in verschiedenen Stadien durch Zusatz von Salzsäure unterbrochen.

Beispielsweise wurde bei Versuch 1 die Unterbrechung vorgenommen, nachdem 30 % gespalten waren, bei Versuch 2 nach Spaltung von 45 % usw. Daß bei meiner Versuchsanordnung die Möglich-

[1]) Monatsh. f. Chem. **1906**, 607.
[2]) Diese Berichte **36**, 1571 [1903].
[3]) Diese Berichte **39**, 3466 [1906].
[4]) Diese Berichte **39**, 4095 [1906].

keit einer stufenweisen, d. h. unter Bildung von Mono- und Diglyceriden verlaufenden Verseifung ebensowohl vorliegt als bei der von Lewkowitsch gewählten, liegt hiermit auf der Hand.

Meine Versuche 5, 6 und 7 sind sogar der Bildung von Mono- und Diglyceriden noch günstiger als die Mehrzahl der von Lewkowitsch ausgeführten. Es wurden nämlich zur völligen Verseifung unzureichende Mengen Alkali verwandt, während Lewkowitsch meistens mit der theoretischen Menge Natron verseifte, so daß noch genügend Alkali zur völligen Verseifung etwa gebildeter niederer Glyceride vorhanden war. Übrigens hat auch R. Fanto[1]) seinen Arbeiten über die Theorie der Verseifung die von mir gewählte Verseifungsweise als besonders günstig für Bildung niederer Glyceride zugrunde gelegt.

Zu dem Vorwurf, daß ich partielle und stufenweise Verseifung zusammengeworfen hätte, ist zu bemerken: Natürlich ist bei meinen Versuchen partiell verseift worden. Stufenweise Verseifung ist doch nur möglich bei partieller Verseifung, sie kann nur eine Folge der letzteren sein.

Wie daher Lewkowitsch von einem logischen Fehler meinerseits sprechen kann, ist unbegreiflich. Ebenso ist die Art und Weise, in der Lewkowitsch meinen Versuch 7a (diese Berichte **39**, 4096 [1906]) ausgelegt hat, nicht zu rechtfertigen.

Ich hatte (Versuch 7, S. 3468) 100 g Cottonöl mit 10.8 g Ätznatron in etwa 10-prozentiger Lösung 20 Stunden lang gekocht. Nach dieser Zeit war das Alkali verbraucht, es waren etwa 75 % des Fettes gespalten. Die verseifte Masse wurde in zwei Teile geteilt. Der eine wurde sofort mit Salzsäure angesäuert. Das ausfallende Öl ergab die Acetylzahl 22.3. Der zweite Teil der verseiften Masse blieb drei Wochen in offener Schale stehen und wurde dann erst weiter untersucht (Versuch 7a). Die Acetylzahl des durch Ansäuern erhaltenen Öls wurde jetzt zu 38.3 gefunden. Da das freie Alkali bei dem 20-stündigen Kochen bereits ganz verbraucht war, konnte die Erhöhung der Acetylzahl beim Stehen nicht durch Bildung von Mono- und Diglyceriden infolge weiterer Hydrolyse bedingt sein. Dies wurde auch noch weiter in folgender Weise bewiesen: Aus einem Teil der verseiften, drei Wochen der Ruhe überlassenen Masse wurden nach dem Verfahren von Spitz und Hönig die Seifen (a) ausgezogen; das zurückbleibende Neutralfett wurde acetyliert. In diesem mußten etwaige Mono- oder Diglyceride angereichert sein, die Acetylzahl hätte also beträchtlich höher liegen müssen als die oben gefundene Zahl 38.3 der Mischung von 25 % Neutralfett und 75 % freien Fettsäuren.

---

[1]) Monatsh. f. Chem. **25**, 919.

Ermittelt wurde die Acetylzahl in Wirklichkeit zu 33.6, also statt beträchtlich höher noch um einige Einheiten niedriger als 38.3. Ein weiteres Postulat war bei Gegenwart von Mono- und Diglyceriden, daß die aus der Probe abscheidbaren Fettsäuren eine geringe Acetylzahl hätten, etwa entsprechend der des angewandten Cottonöls 13.2. Gefunden wurde aber die Acetylzahl zu 32.8, d. h. fast ebenso hoch wie die Acetylzahl des abgeschiedenen Neutralfettes 33.6 und des fettsäurehaltigen Öls 38.3.

Aus dem geschilderten Verhalten habe ich den einzig möglichen Schluß gezogen, daß während des dreiwöchigen Stehens gewisse Veränderungen der Fettsäuren (z. B. Oxydation) eingetreten seien, welche die erhöhten Acetylzahlen bedingen. Es ist ja auch z. B. durch die Untersuchungen von Fahrion bekannt, daß trocknende und halbtrocknende Öle (ein solches liegt im Cottonöl vor) sowohl als solche wie auch nach Überführung in Alkalisalze aus der Luft leicht Sauerstoff aufnehmen. Die beobachtete Erhöhung der Acetylzahlen ist daher gar nicht überraschend.

Jedenfalls zeigt die Versuchsanordnung 7a unbedingt das Fehlen von Mono- und Diglyceriden in der fraglichen Probe.

Lewkowitsch schreibt nun über meinen Versuch 7a folgendes:

»Der Versuch 7a bot einem stufenartigen Verlauf der Verseifung freieren Spielraum, und tatsächlich fand Marcusson hier beträchtliche Acetylzahlen. Ich würde diesen Versuch als einen hübschen Beweis für die stufenartige Verseifung ansehen.«

Lewkowitsch hat sich offenbar nicht die Zeit genommen, die Versuchsanordnung von Versuch 7 und 7a, sowie die erhaltenen Zahlen eingehender zu prüfen. Er hat eine hohe Acetylzahl 38.3 gesehen und aus dieser eilfertig seine falschen Schlüsse gezogen. Wenn der Versuch 7a für stufenweise Verseifung sprechen soll, dann ist es allerdings mit den Beweisen für die Lewkowitschsche Anschauung schlecht bestellt.

Um nun auch durch neue Versuche Hrn. Lewkowitsch von der Stichhaltigkeit meiner Einwände gegen seine Theorie zu überzeugen, habe ich noch zwei Versuchsreihen ausgeführt, bei denen die Verseifung genau entsprechend dem Vorgehen von Lewkowitsch mit mehreren Pfund Cottonöl außerordentlich langsam vorgenommen wurde.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und 2 (S. 2909) zusammengestellt. Spalte I in jeder der beiden Tabellen zeigt das allmähliche Ansteigen der Säurezahlen, Spalte IV die ermittelten Acetylverseifungszahlen, Spalte V die Acetylzahlen. Letztere zeigen zickzackförmiges Auf- und Absteigen, kommen auch in einzelnen Fällen zu einer beträchtlichen Höhe. Das Bild ist also ganz dasselbe wie bei den von Lewkowitsch ausgeführten Versuchsreihen.

Trotzdem wäre es übereilt, wenn man nach diesem Verhalten ohne weiteres Gegenwart von Mono- oder Diglyceriden in den verseiften Massen als erwiesen ansehen würde; denn Acetylzahlen können in Ölen durch eine ganze Reihe von Körperklassen bedingt werden, und zwar:

1. durch Mono- oder Diglyceride,

2. durch Oxyfettsäuren,

3. durch wasserlösliche Fettsäuren, da bei der Acetylzahlbestimmung außer der beim Verseifen abspaltbaren Essigsäure auch die gesamte, in der Probe enthaltene, wasserlösliche Säure als Essigsäure in Anrechnung gebracht wird,

4. durch gewisse Ranzigkeitsprodukte, Aldehyde usw.

Bevor man aus der Höhe oder aus einem zickzackförmigen Verlauf von Acetylzahlen verschiedener Verseifungsstufen auf Gegenwart von Mono- oder Diglyceriden schließt, ist daher festzustellen, ob die Acetylzahlen nicht durch andere Ursachen bedingt sein können.

Nach Tabelle 1, Spalte V, sind von mir die Acetylzahlen 28.1, 18.5, 20.7, 20.8, 11.8, 14.2 festgestellt worden. Um die Ursache des eigentümlichen Verlaufs dieser Zahlen zu ermitteln, habe ich zunächst in jedem Falle auch die Acetylzahl der aus den einzelnen Proben durch Verseifen mit alkoholischem Kali in bekannter Weise abscheidbaren Gesamtfettsäuren bestimmt.

Die Fettsäuren des ursprünglichen zu den Verseifungsversuchen benutzten Cottonöls hatten die Acetylzahl 18.5, und es war zu erwarten, daß sämtliche Stufen der Verseifung Fettsäuren mit derselben Acetylzahl ergeben würden, falls die Anschauung von Lewkowitsch zutreffend war.

Tatsächlich wurden aber stark, von 10.4—23.2 schwankende, zickzackförmig auf- und absteigende Acetylzahlen der Fettsäuren erhalten (Spalte VII).

In den Fettsäuren können natürlich keine Mono- oder Diglyceride mehr enthalten sein.

Aus dem Befund geht daher klar hervor, daß die grundlegenden Annahmen von Lewkowitsch:

1. bei quadrimolekularer Verseifung müssen in allen Stadien der Verseifung gleiche Acetylzahlen gefunden werden,

2. zickzackförmiges Auf- und Absteigen der Acetylzahlen partiell verseifter Fette beweist Gegenwart von Mono- oder Diglyceriden, unrichtig sind.

Tabelle 1. Verseifung von Cottonöl.

	Eigenschaften des Öls					Eigenschaften der Fettsäuren		VIII.	IX.
	I. Säurezahl	II. Verseifungszahl	III. Sättigungszahl der löslichen Säuren	IV. Acetylverseifungszahl	V. Acetylzahl	VI. Acetylverseifungszahl	VII. Acetylzahl	Summe von Acetylzahl der Fettsäuren (VII) und Sättigungszahl der löslichen Säuren (III)	Abweichung d. Acetylzahl des Öls von der Summe von Acetylzahl der Fettsäuren und Sättigungszahl der löslichen Säuren
Ursprüngliches Öl	0	—	3.7	205.7	17.3	213.1	18.5	22.2	— 3.7
Partiell verseiftes Öl 1	13.9	196.8	7.7	214	28.1	212	15.7	23.4	+ 4.7
2	45.9	193.3	3.3	205.9	18.5	209.9	12.4	15.7	+ 2.8
3	89.8	—	—	203.1	20.7	212.1	19.8	über 19.8	—
4	110.0	—	—	210.2	20.8	215.1	23.2	» 23.2	—
5	165.5	—	—	208.0	11.8	206.0	10.4	» 10.4	—
6	192.3	—	—	207.6	14.2	211.2	15.4	» 15.4	—

Tabelle 2. Verseifung von Cottonöl.

	Eigenschaften des Öls					Eigenschaften der Fettsäuren		VIII.	IX.
	I. Säurezahl	II. Verseifungszahl	III. Sättigungszahl der löslichen Säuren	IV. Acetylverseifungszahl	V. Acetylzahl	VI. Acetylverseifungszahl	VII. Acetylzahl	Summe von Acetylzahl der Fettsäuren (VII) und Sättigungszahl der löslichen Säuren (III)	Abweichung d. Acetylzahl des Öls von der Summe von Acetylzahl der Fettsäuren und Sättigungszahl der löslichen Säuren
Partiell verseiftes Öl 1	6.9	189.0	9.5	216	28.1	206	9.8	19.3	+ 8.8
2	19.9	193.0	5.5	202	15.6	203	9.7	15.2	+ 0.4
3	24.8	—	—	203	16.7	207	9.8	—	—
4	48.7	193.3	5.5	205.1	17.3	205.7	13.2	18.7	— 1.4
5	87.6	192.6	5.9	208.5	22.8	206.6	14.8	20.7	+ 2.1
6	125.2	194.7	6.2	210.5	22.6	205.5	9.3	15.5	+ 7.1
7	172.4	—	—	216	16.4	209	18.8	—	—
8	181.3	—	—	208.7	16.3	204.7	14.4	—	—

Besonders bemerkenswert ist noch, daß die Acetylzahlen der Öle und der Fettsäuren in Spalte V und VII der Tabelle 1 in einer Reihe von Fällen erheblich niedriger lagen, als bei dem ursprünglichen Öl (17.3) und dessen Fettsäuren (18.5). Hierdurch erfährt die Annahme Balbianos, daß unter Umständen eine Anreicherung oxysäurehaltiger Glyceride und damit Erhöhung der Acetylzahl eintreten kann, eine wesentliche Stütze.

Übrigens hat Lewkowitsch selbst bezüglich des Sinkens der Acetylzahlen ganz ähnliche Beobachtungen wie die letztgenannten gemacht. Die Acetylzahl seines Cottonöls (Tabelle 3 und 4) war zu 19.8 ermittelt[1]), die Acetylzahl der einzelnen Verseifungsstufen ging in mehreren Fällen bis auf 10 und 12 herab. Dieses Verhalten ist auch Lewkowitsch aufgefallen. Er findet eine nach meinen obigen Versuchen wohl kaum ausreichende Erklärung darin, daß die Acetylzahl seines Cottonöls erst »etwas geraume Zeit« nach Ausführung der Verseifungsversuche bestimmt sei und während des Stehens zugenommen haben könnte.

Sind nun auch die Voraussetzungen von Lewkowitsch irrig, so war es doch nicht ausgeschlossen, daß neben anderen Faktoren Mono- oder Diglyceride den Verlauf der Acetylzahlen beeinflußten.

Vergleicht man zunächst die Acetylzahlen der Öle, Spalte V, und der Fettsäuren, Spalte VII, so ergibt sich folgendes:

Bei Nr. 3—6 der Tabelle 1 liegt die Acetylzahl der Fettsäuren ebenso hoch wie diejenige der Öle, aus denen sie abgeschieden sind, auch der zickzackförmige Verlauf ist der gleiche.

Gegenwart von Mono- oder Diglyceriden ist also gänzlich ausgeschlossen.

Bei Probe 1 und 2 beträgt dagegen die Differenz der Acetylzahlen zwischen Öl und Fettsäuren 12.4 bezw. 6.1 Einheiten. Hier lag also noch die Möglichkeit der Gegenwart niederer Glyceride vor, die bei der Überführung des Öls in Fettsäuren natürlich verseift werden mußten und so die Erniedrigung der Acetylzahlen der Fettsäuren bedingen konnten. Es gab aber noch eine andere Erklärungsmöglichkeit, daß nämlich in den Ölen merkliche Mengen wasserlöslicher Fettsäuren in Form von (wasserunlöslichen) Glyceriden enthalten waren. Solche löslichen Säuren werden ja, wie bereits oben erwähnt, bei der Acetylzahlbestimmung als Essigsäure mit in Rechnung gezogen, erhöhen also die Acetylzahl.

Bestimmt man dagegen die Acetylzahl der Fettsäuren aus Ölen, welche Glyceride löslicher Säuren enthalten, so muß unbedingt die

[1]) Diese Berichte **33**, 95 und 96 [1900].

Acetylzahl dieser Säuren erheblich geringer gefunden werden, als diejenige des ursprünglichen Öls, weil bei dem vorgeschriebenen dreimaligen Auskochen der acetylierten Säuren mit je $^1/_2$ Liter Wasser zur Entfernung des Essigsäureanhydrids die löslichen Säuren ausgezogen werden.

Die Bestimmung der löslichen Säuren in Nr. 1 und 2 wurde nach Lewkowitsch entsprechend der Acetylzahlbestimmung ausgeführt[1]). Die Sättigungszahl dieser Säuren wurde bei Probe 1 zu 7.7, bei Probe 2 zu 3.3 bestimmt. Im ursprünglichen Öl wurde die Sättigungszahl zu 3.7 ermittelt. In Probe 1 hatte also eine Anreicherung löslicher Säuren stattgefunden; dies bewies auch schon die Verseifungszahl (des nicht acetylierten Öls), welche zu 196.8 bestimmt wurde. (Probe 2 Verseifungszahl nur 193.3 trotz des größeren Gehalts an freien Fettsäuren, welcher höhere Verseifungszahl als bei Probe 1 erwarten ließ.) Die gefundenen Sättigungszahlen 7.7 und 3.3 müssen zu den Acetylzahlen der Fettsäuren 15.7 und 12.4 von Nr. 1 und 2 hinzugezählt werden, wenn man beurteilen will, inwieweit die Acetylzahlen 28.1 und 18.5 der Öle Nr. 1 und 2 für Gegenwart von Mono- oder Diglyceriden sprechen. Die Summen 23.4 (Probe 1) und 15.7 (Probe 2) weichen nur um 4.7 bezw. 2.8 Einheiten von den Acetylzahlen der Öle ab. Worauf diese geringen Unterschiede zurückzuführen sind, bedarf noch der Aufklärung; als Beweis für stufenweise Verseifung können sie wegen ihrer Geringfügigkeit und aus den oben bereits angeführten Gründen nicht angesehen werden. Bekannt ist, daß Cottonöl geringfügige Mengen eines aldehydartigen Körpers enthält, welcher die Becchische Reaktion (Reduktion von Silbernitrat) bedingt. Aldehyde vermögen nun Essigsäureanhydrid unter Bildung von Acetalen zu binden, sind daher bei Beurteilung der Acetylzahlen mit zu berücksichtigen.

Die Versuchsreihe 2, Tabelle 2, ist zur Kontrolle der ersten Versuchsreihe ausgeführt worden. Auch hier steigen die Acetylzahlen sowohl bei den Ölen wie bei den Fettsäuren zickzackförmig auf und ab, erreichen in einzelnen Fällen eine beträchtliche Höhe, liegen aber in anderen merklich niedriger als die Acetylzahlen des ursprünglichen Öls und der aus diesem abgeschiedenen Fettsäuren. Die Summe von Acetylzahl der Fettsäuren und Sättigungszahl der löslichen Säuren erreicht bei Nr. 2—5, 7 und 8 fast völlig die Acetylzahl der Öle, so daß Gegenwart von Mono- oder Diglyceriden in den Ölen ausgeschlossen erscheint; bei Nr. 1 beträgt dagegen die Differenz 8.8, bei Nr. 6 7.1 Einheiten. Diese Unterschiede wären noch aufzuklären.

---

[1]) Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse 1905, I, 298.

Auffällig ist jedoch, daß bei Nr. 1 ebenso wie bei Nr. 1 der Tabelle 1, d. h. also bei denjenigen Verseifungsstadien, welche die höchsten Acetylzahlen (28) ergaben, die Sättigungszahl der löslichen Säuren ganz besonders groß ist (9.5 bezw. 7.7). Die Hehner-Zahlen, d. h. diejenigen Zahlen, welche den Prozentgehalt an wasserunlöslichen Säuren angeben, müssen also entsprechend niedriger liegen.

Ich komme damit auf den zweiten Teil der Beweisführung von Lewkowitsch, die Angabe, daß hohen Acetylzahlen bei seinen partiell verseiften Fetten niedrige Hehner-Zahlen entsprechen und daher beide Zahlen gleichmäßig auf niedere Glyceride hinweisen.

Auch dieses Argument ist nicht stichhaltig; das Abfallen der Hehner-Zahlen bei steigenden Acetylzahlen würde sich beispielsweise bei obigen Proben leicht durch die Anreicherung wasserlöslicher Säuren erklären lassen.

Übrigens ist bezüglich der Hehner-Zahlen noch auf einen prinzipiellen Fehler der Lewkowitschschen Beweisführung hinzuweisen:

Zur Bestimmung dieser Zahlen sind nicht etwa die partiell verseiften Fette unmittelbar verwandt. Wäre dies der Fall, so könnte man einem Fallen der Hehner-Zahl bei steigender Acetylzahl eine gewisse Beweiskraft für die Lewkowitschsche Anschauung nicht absprechen, weil aus Mono- und Diglyceride enthaltenden Fetten natürlich geringere Ausbeute an Fettsäuren erhalten wird als aus Triglyceriden. In Wirklichkeit hat aber Lewkowitsch die Hehner-Zahlen der acetylierten Fette bestimmt. Es ist nun ganz selbstverständlich, daß ein Fett mit hoher Acetylzahl, das also viel wasserlösliche Essigsäure enthält, unter sonst gleichen Umständen geringere Ausbeute an unlöslichen Fettsäuren, d. h. eine niedrigere Hehner-Zahl ergibt, als ein Fett mit niedriger Acetylzahl. Eine niedrige Hehner-Zahl bestätigt daher nur das Ergebnis der Acetylzahlbestimmung insofern, als sie den Eintritt von Acetylgruppen in das Molekül anzeigt, beweist aber nicht Gegenwart von Mono- oder Diglyceriden. Würde man nämlich ein Fett mit hohem Gehalt an Oxysäuren acetylieren und, entsprechend dem Vorgehen von Lewkowitsch, die Hehner-Zahl des acetylierten Produkts bestimmen, so würde man ebenfalls eine sehr niedrige Hehner-Zahl erhalten, ohne daß irgend welche Mono- oder Diglyceride zugegen wären.

Der von Lewkowitsch aufgestellte Satz: »Die Hehner-Zahlen stellen das Spiegelbild der Acetylzahlen dar und beweisen daher dieselbe Gesetzmäßigkeit«, ist daher in seinem zweiten Teil unzutreffend.

Sieht man sich die von Lewkowitsch ermittelten Hehner- und Acetylzahlen genauer an, so findet man aber auch, daß so weitgehende

Beziehungen, wie Lewkowitsch annimmt, zwischen seinen Hehner- und Acetylzahlen in vielen Fällen gar nicht existieren. Bei der von Lewkowitsch herrührenden Tabelle 3[1]) (S. 2914) fällt z. B. sehr auf, daß Probe 3 mit einer Säurezahl 3.85 (entsprechend etwa 2 % freier Säure) und einer Acetylzahl 13.6, die sehr niedrige Hehner-Zahl 93.96 hat, während Probe 9 mit einer Säurezahl 19.41 (entsprechend etwa 10 % freier Säure) und der Acetylzahl 20.7 die hohe Hehner-Zahl 95.56 aufweist.

Die Verhältnisse liegen hier also gerade umgekehrt, als nach der Lewkowitschschen Anschauung anzunehmen wäre. (Die geringe Erhöhung des Gehalts an freier Säure — etwa 8 % — kommt für die Erhöhung der Hehnerzahl, wie eine einfache Rechnung ergibt, nicht wesentlich in Frage.)

Auch die etwa 2 betragende Differenz der Hehner-Zahlen von Probe 13 und 14 ist außerordentlich auffällig.

Endlich ist die Acetylzahl 38.3 der Probe 15 mit der Hehner-Zahl 97.87 im Sinne der Lewkowitschschen Anschauung gar nicht in Einklang zu bringen. Die Acetylzahl 38.3 gibt an, daß zur Sättigung der aus 1 g acetylierten Fettes abspaltbaren Essigsäure 38.3 mg Ätzkali erforderlich sind. Da das Molekulargewicht der Essigsäure 60, dasjenige des Ätzkalis 56.16 ist, berechnet sich aus der Acetylzahl der Gehalt von 1 g der Probe an gebundener Essigsäure zu 40 mg = 4 %. Daher dürfte die Hehner-Zahl auf keinen Fall höher als 96 gefunden werden. In Wirklichkeit ist sie von Lewkowitsch zu 97.87, also ganz erheblich höher ermittelt. Das beweist, daß der Reaktionsverlauf ein viel komplizierterer war, als Lewkowitsch annimmt. Ganz ähnlich wie bei Probe 15 liegen übrigens die Verhältnisse bei Probe 14, sowie bei Probe 9 der von Lewkowitsch gegebenen Tabelle 5[2]). Daß die Verwendung der Acetylprodukte zur Bestimmung der Hehner-Zahlen leicht zu unrichtigen Schlüssen führen kann, ergibt sich nun noch leicht aus folgender Überlegung: Beim Kochen fettsäurehaltiger Öle mit Essigsäureanhydrid bilden sich nach Lewkowitschs eignen Untersuchungen merkliche Mengen gegen Wasser sehr beständiger Anhydride. Diese werden beim Verseifen mit Kalilauge hydratisiert, die nach Hehner abgeschiedenen Fettsäuren werden als Hydrate gewogen und berechnet, während sie im Ausgangsprodukt als Anhydride vorlagen. So ist es z. T. erklärlich, wenn die Hehner-Zahl stellenweise höher gefunden wird, als nach der Acetylzahl zu erwarten wäre. (Vergl. z. B. Probe 15 der Tab. 3).

---

[1]) Diese Berichte **33**, 95 [1900].
[2]) Diese Berichte **33**, 96 [1900].

Tabelle 3. Von Lewkowitsch ausgeführte Verseifung von Cottonöl.

	Säurezahl	Acetyliertes Produkt		
		Acetylzahl mittels		Hehner-Zahl
		Destillation	Filtration	
Ursprüngliches Öl, acetyliert	—	19.8	20.3	—
Partiell verseiftes Öl	—	—	—	—
1	0.57	11.8	15.8	94.48
2	1.46	13.05	13.98	94.25
3	*3.85*	*13.6*	13.9	*93.96*
4	5.21	20.1	20.2	93.33
5	8.4	—	35.2	89.91
6	12.33	19.58	21.55	94.91
7	14.5	—	25.1	93.59
8	17.51	18.1	—	94.1
9	*19.41*	*20.7*	18.3	*95.56*
10	27.9	—	33.9	90.72
11	36.3	—	33.2(?)	87.17
12	70.7	—	46.03	90.7
13	*136.0*	*42.5*	*43.1*	*95.42*
14	*150.7*	*40.3*	*43.3*	*97.47*
15	*161.2*	*37.0*	*38.3*	*97.87*
Fettsäuren, erhalten mittels alkoholischem Kali, acetyl.	200.7	20.88	—	—
Ursprüngliches Öl, die flüchtigen Fettsäuren berechnet als Acetylzahl	0.3	2.0	2.1	96.22

Nach vorstehendem haben sich auch bei den neueren, ganz nach Lewkowitsch vorgenommenen Versuchen keine Hinweise auf Gegenwart von Mono- oder Diglyceriden in den verseiften Massen ergeben, dagegen hat sich gezeigt, daß Lewkowitsch von unrichtigen Annahmen ausgegangen ist. Die im Verlauf der Verseifung von ihm festgestellten hohen Acetylzahlen dürften teils auf Anreicherung wasserlöslicher Säuren und oxysäurehaltiger Verbindungen, teils auf Sauerstoffaufnahme aus der Luft zurückzuführen sein.

Zur Ableitung so weit gehender Schlußfolgerungen, wie sie Lewkowitsch aus seinen Versuchen gezogen hat, sollte man füglich nicht Gemische einer ganzen Reihe verschiedener, z. T. unbekannter Körper benutzen, wie sie in den natürlichen Fetten vorliegen, sondern nur Individuen wie Tristearin, Tribenzoin. Das erscheint um so mehr geboten, als Acetylzahlen nach obigen Ausführungen durch eine ganze Reihe verschiedener Körperklassen bedingt werden. Die von Balbiano mit Tribenzoin und von Fanto mit Tristearin ausgeführten Versuche sprechen gegen die Lewkowitschsche Anschauung.

Zur völligen Klärung der vorliegenden Frage sollen noch Untersuchungen mit Tristearin ausgeführt werden. Es ist zu erwarten, daß

auch bei Einhaltung der für stufenweise Verseifung günstigsten Bedingungen in allen Verseifungsstadien die Acetylzahl 0 gefunden wird. Die bisherigen Ergebnisse sind schon veröffentlicht, weil sich auch Stritar und Fanto[1]) mit den Acetylzahlen unvollkommen verseifter Fette beschäftigen wollen.

Meine Versuche über die enzymatische Fettspaltung und über das Vorkommen von Mono- und Diglyceriden in ranzigen Fetten sind noch nicht beendet. Nach Abschluß werde ich Gelegenheit nehmen, auch auf die diesbezüglichen Einwände von Lewkowitsch zurückzukommen, sowie auf die Bedeutung der Angaben von Reimer[2]) und Normann[3]), nach denen Dierucein im Gegensatz zu Stohmanns und Kerls Erfahrungen[4]) nur im rohen Rüböl vorkommt.

---

396. Niels Bjerrum: Über Entwässerungsprodukte des Dichloro-chromichlorids[5]).

(Eingegangen am 5. Juni 1907.)

1. Entwässerung bei gewöhnlicher Temperatur.

Godefroy[6]), sowie Werner und Gubser[7]) haben gefunden, daß grünes Chromichlorid $CrCl_3 . 6 H_2O$ beim Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum zwei Molekeln Wasser verliert, und geben an, daß es selbst bei langem Trocknen nicht gelingt, die übrigen 4 Moleküle Wasser zu entfernen. Als indessen etwas grünes Chromichlorid während 4 Monaten über Schwefelsäure im Vakuum von 2—4 cm gestanden hatte, bemerkte ich, daß es eine violette Farbe an der Oberfläche angenommen hatte. Es schien hiernach, als ob ein wenig von einem Produkt mit weniger als 4 Molekeln Wasser gebildet worden war.

Um zu untersuchen, ob ein solches Produkt wirklich gebildet werden konnte, stellte ich das Chromichlorid über Phosphorpentoxyd

---

[1]) Sitzungsber. der Wiener Akademie 1907, Februar.

[2]) Diese Berichte **40**, 256 [1907]. [3]) Chem.-Ztg. **1907**, 211.

[4]) Muspratt **1891** [3], 650.

[5]) Gekürzte Übersetzung eines Teiles einer der Kgl. Dänischen Gesellschaft der Wissenschaften im März 1906 eingelieferten Arbeit. [Kgl. D. Vid. Selsk. Skr. [7], **4**, 117—121]. Vergl. die Arbeit von J. Olie, Ztschr. für anorgan. Chem. **52**, 62 [1907].

[6]) Compt. rend. **100**, 105 [1885].

[7]) Diese Berichte **34**, 1579 [1901].

in ein Vakuum von 1 mm. Nach 20 Tagen war der Stoff durch und durch rot geworden.

Das benutzte Chromichlorid enthielt 19.72 % Chrom und 39.94 % Chlor.

$CrCl_3 . 6 H_2O$. Ber. Cr 19.55, Cl 39.90.

7.624 g hiervon hatten im Laufe von 4 Monaten über Schwefelsäure im Vakuum von 2—4 ccm 1.085 g verloren, d. i. 14.23 %, ber. für $2 H_2O$ 13.52 %. Nach 20 Tagen über Phosphorpentoxyd im Vakuum von 1 mm hatte das Salz wieder 0.958 g verloren d. h. i. ganzen 26.80 %, ber. für $4 H_2O$ 27.04 %. Nach 50 Tagen über Phosphorpentoxyd waren im ganzen 2.347 g verloren, d. i. 30.79 %. Die Zusammensetzung des Stoffes mußte hiernach $CrCl_3 . 1.444 H_2O$ sein. Eine Chrombestimmung im Präparat gab 28.56 % Chrom, $CrCl_3 . 1.325 H_2O$ entsprechend. Nachdem der Stoff einige Monate über Phosphorpentoxyd bei gewöhnlichem Druck aufbewahrt worden war, wurden 28.19 % Chrom und 57.19 % Chlor gefunden. Hiernach ist das Verhältnis zwischen Chlor und Chrom: Cl:Cr = 2 990:1. Salzsäure kann also nicht entwichen sein. Noch später wurden gefunden: 27.41 % Chrom, 56.23 % Chlor. Also Cl:Cr = 3.016:1. Eine andere Portion grünes Chromichlorid (dasselbe Präparat) verlor über Phosphorpentoxyd im Vakuum von unter 1 mm im Laufe von einem Tage 14.56 %. Nach 20 Tagen war der Verlust 29.85 %, der Zusammensetzung $CrCl_3 . 1.56 H_2O$ entsprechend. 3 andere Portionen bekamen nach $4^1/_2$ Monaten über Phosphorpentoxyd im Vakuum von 1 mm bis 1 cm folgende Zusammensetzungen (nach den Gewichtsverlusten berechnet): $CrCl_3 . 1.475 H_2O$, $CrCl_3 . 1.40 H_2O$, $CrCl_4 . 1.55 H_2O$.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das grüne Chromichlorid $CrCl_3 . 4 H_2O$ abgeben kann und dadurch in eine rote Modifikation, wahrscheinlich mit $1^1/_2$ Molekülen Wasser, umgewandelt wird. Vielleicht ist das rote Chlorid doch $CrCl_3 . 2 H_2O$; daß der Gewichtsverlust größer wird, muß dann dadurch erklärt werden, daß auch das rote Chlorid, wenn auch nur sehr langsam, Wasser abgeben kann.

Es ist nach der Koordinationstheorie von Werner sonderbar, daß beim Entwässern von grünem Chromichlorid nicht $CrCl_3 . 3 H_2O$ gebildet wird, sondern daß anscheinend die 3. und 4. Moleküle Wasser gleichzeitig abgespalten werden.

Das neue rote Chromichlorid ist überaus zerfließlich. Es gibt mit Wasser eine gelbgrüne Lösung, die beim Stehen dieselbe blauviolette Farbe wie Lösungen von grünem Chromichlorid annimmt. Die elektrische Leitfähigkeit der Lösung ist bei 25° nach Verlauf von einer Minute kleiner als die von einer Lösung des grünen Chromichlorids, steigt aber sehr schnell. Daher enthält die Lösung des roten Chlorids im ersten Augenblick wahrscheinlich weniger Chlor in Form von Chlorionen als eine Lösung von Dichlorochromichlorid. Die Abspaltung des Wassers aus dem Tetrahydrat ist also von keiner tiefergehenden Änderung in der Konstitution des Salzes begleitet.

2. Entwässerung bei höheren Temperaturen.

Wenn man Chromichloridhydrat in einem Strom von Chlorwasserstoff erhitzt, kann man, wie schon Berzelius angibt, Wasser abspalten, ohne daß Salzsäure entweicht. Ich erhitzte 0.374 g grünes Chromichloridhexahydrat im Chlorwasserstoffstrom und ließ die Temperatur so langsam steigen, daß der Stoff nicht schmolz oder sinterte. (2 Stdn. bei 50°, 2 Stdn. bei 70°, 2 Stdn. bei 100°, 2 Stdn. bei 115°, 2 Stdn. bei 130°, 3 Stdn. bei 155°). In dieser Weise wurden 0.237 g eines roten Pulvers gewonnen. Der Gewichtsverlust zeigte, daß $5^1/_2$ Molekeln Wasser entwichen waren, ber. 0.139 g, gef. 0.137 g. Eine Analyse stimmte auch auf diese Zusammensetzung:

Ber. Cr 31.11, Cl 63.50.
Gef. » 30.91, » 62.29.

Das Salz wurde bei 0° schnell, anscheinend vollständig mit roter Farbe gelöst, nach Verlauf von einer halben Stunde war aber ein roter Niederschlag ausgeschieden. Den nächsten Tag war alles wieder gelöst. Die Erklärung der Bildung des roten Niederschlags ist vielleicht folgende. Das Chromichlorid ist bei der Erhitzung in eine kolloidale Form übergegangen, die im ersten Augenblick gelöst wird, die aber ausgefällt wird, wenn die Lösung durch die Umwandlung des Chlorids einen gewissen Gehalt von aussalzendem Elektrolyt bekommt. Vom Chromisulfat hat Whitney[1]) schon eine solche kolloidale Form dargestellt.

Kopenhagen, Chem. Laboratorium der Universität.

---

397. Niels Bjerrum: Über Dichloro-chromibromid und Dibromo-chromichlorid.

(Eingegangen am 5. Juni 1907.)

Das grüne, krystallinische Chromichloridhydrat, $CrCl_3 . 6H_2O$, das Peligot[2]) zuerst dargestellt hat, ist bekanntlich nach Untersuchungen von Werner und Gubser[3]) Dichlorotetraquochromichlorid, d. h. es ist das Chlorid eines komplexen Radikals, das aus zwei Chloratomen, vier Wassermolekeln und einem Chromatom besteht. Es war nun von Interesse, auch andere Salze dieses Radikals zu kennen. Es gelang schon Werner und Gubser[2]), ein schwer lösliches Kobaltidiamminnitrit dieses Radikals zu isolieren, und später sind zwei andere Ver-

---

[1]) Ztschr. für physikal. Chem. **20**, 59 [1896].
[2]) Ann. chym. phys. [3] **12**, 528 [1844].
[3]) Diese Berichte **34**, 1579 [1907].

bindungen dieser Art dargestellt worden. Pfeiffer[1]) hat gezeigt, daß ein von Weinland und Feige[2]) dargestelltes grünes Salz, $CrCl_3.SbCl_5.10H_2O$, als $[CrCl_2.4H_2O]SbCl_6.6H_2O$ aufzufassen ist. Werner und Huber[3]) und gleichzeitig mit ihnen auch mir selbst[4]) gelang dann die Darstellung eines Dichlorotetraquochromi-hexaquochromisulfats. Ein Ion von demselben Typus, nur mit Brom statt Chlor, ist in dem grünen, krystallinischen Chromibromidhydrat enthalten. Dieses ist nach Werner und Gubser Dibromotetraquochromibromid. Von anderen Dibromotetraquochromisalzen ist nur das Kobaltidiamminnitrit, von Werner und Gubser[5]) dargestellt, bekannt.

Durch Arbeiten mit dem Dichlorochromichlorid und dem Dibromochromibromid hatte ich die Eigenschaften dieser Stoffe kennen gelernt, und nach ihrer verhältnismäßig geringen Löslichkeit in rauchender Halogenwasserstoffsäure und ihrer recht großen Beständigkeit in konzentrierter Lösung war es mir wahrscheinlich, daß mit Bromwasserstoff aus einer konzentrierten Lösung des Dichlorochlorids Dichlorobromid, resp. mit Chlorwasserstoff aus Dibromobromidlösung das Dibromochlorid sich ausfällen lassen würde. Dies ließ sich auch leicht verwirklichen.

Dibromo-chromichlorid, $[Cr(H_2O)_4Br]Cl.2H_2O$.

Zur Darstellung von Dibromochromichlorid werden 10 g grünes Chromibromid in 12 ccm verdünnter Salzsäure gelöst und mit Chlorwasserstoff unter Kühlen mit kaltem Wasser gefällt. Wenn die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoff gesättigt worden ist, wird abfiltriert und mit rauchender Salzsäure, worin das Salz fast unlöslich ist, abgespült und nachher mit Aceton säurefrei gewaschen. Durch kurzes Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum wird das Aceton weggeschafft. Ausbeute ca. 6.8 g, Theorie 7.8 g.

Zur Analyse des Salzes wurde das Chrom als Hydroxyd gefällt und als Oxyd gewogen. Das Halogen wurde mit einem kleinen Überschuß titrierter Silbernitratlösung ausgefällt, indem die vollständige Fällung des komplex gebundenen Halogens durch Übersättigung mit Ammoniak und nachher wieder Ansäuern mit Salpetersäure bewirkt wurde. Nach Abfiltrieren im Gooch-Tiegel wurde das Gewicht der gefällten Silbersalze bestimmt und dann durch Zurücktitrieren des Silbers im Filtrat die zur Fällung verbrauchte Silbermenge ermittelt. Aus diesen Daten berechnete ich das Mole-

---

[1]) Ztschr. f. anorgan. Chem. **36**, 349 [1903].

[2]) Diese Berichte **36**, 244 [1903]. [3]) Diese Berichte **39**, 329 [1906].

[4]) Diese Berichte **39**, 1597 [1906]; Kgl. Danske Vid. Gelsk. Skr. [7] **4**, 1 [2907].

[5]) Ann. d. Chem. **322**, 240 [1902].

kulargewicht des Salzes (3 Ag entsprechen einem Moleküle) und das »scheinbare« Molekulargewicht der gefällten Silbersalzmischung, und diese Größen verglich ich mit den berechneten. Wenn man sich erinnert, daß das Molekulargewicht der Silbersalze von 143.39 für reines Silberchlorid bis 187.89 für reines Silberbromid variiert, kann man den Wert dieser indirekten Bestimmungsmethode der Halogene beurteilen.

0.3964 g Sbst. gaben 0.0843 g Chromoxyd, 0.5708 g Silbersalz und verbrauchten 34.6 ccm Silberlösung (0.09517-*n*.). — 0.3487 g Sbst. gaben 0.5065 g Silbersalz und verbrauchten 30.58 ccm Silberlösung (0.09517-*n*.).

		Cr	Mol.-Gew. d. Salzes	Mol.-Gew. d. Silberhalogenids
$CrBr_2Cl.6H_2O$.	Ber.	14.66 %	355.6	173.4
	Gef.	14.56 %	361.1, 359.5	173.4, 174.3.

Die Analyse zeigt, daß das Salz die Formel $CrBr_2Cl.6H_2O$ hat. Daß das Salz ein Dibromochlorid ist, also das Brom komplex gebunden enthält, schließe ich hauptsächlich aus seiner Darstellung aus Dibromobromid und aus seiner Zusammensetzung. Dieser Schluß wird durch die Farbe des Salzes bestätigt, welche dieselbe wie die des Dibromobromids und gelblicher als die des Dichlorochlorids ist. Die Schnelligkeit der Abspaltung des komplex gebundenen Halogens als Ion in Wasser und selbst in salpetersaurer Lösung, die eine Bestimmung des komplex gebundenen Halogens durch Fällen mit Silbernitrat unmöglich macht, stimmt mit dieser Anschauung überein, denn sie ist von ähnlicher Größe, wie die des Dibromobromids und viel größer als die des Dichlorochlorids.

Dichloro-chromibromid, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Br$.

Zur Darstellung von Dichlorobromid löste ich 10 g Dichlorochromichlorid in 10 ccm Wasser und 1 ccm Bromwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1.68) und sättigte die Lösung unter Kühlen in Eiswasser mit Bromwasserstoff (im Laufe von 15 Minuten). Danach wurde der Niederschlag im Neubauer-Tiegel von der rotbraunen Mutterlauge abfiltriert, dreimal mit eisgekühlter, rauchender Bromwasserstoffsäure, dreimal mit bromwasserstoffgesättigtem Äther und zuletzt mit wasserfreiem Äther gewaschen. Das Produkt wurde im Vakuum über Schwefelsäure und Natronkalk auf eine Tonplatte hingestellt und aufbewahrt. Ausbeute 6.09, Theorie 10.39.

Das gewonnene Salz ist ein grünes, krystallinisches Pulver von der Farbe des Dichlorochromichlorids. Es ist sehr zerfließlich und in Alkohol, Aceton, in rauchender Bromwasserstoffsäure, ja selbst in einer Mischung von gleichen Volumen Äther und rauchender Bromwasserstoffsäure löslich.

0.3434 g Sbst. verbrauchten 39.37 ccm Silberlösung (0.09517-*n*.) und gaben 0.5901 g Silberhalogenid. — 0.2810 g Sbst. verbrauchten 32.20 ccm Silberlösung (0.09517-*n*.).

		Mol.-Gew. des Salzes	Mol.-Gew. des Silberhalogenids
$CrCl_2Br.4H_2O$.	Ber.	274.9	157.5
	Gef.	275.1, 275.0,	157.9
	I.	291.2	164.1
	II.	281.3	159.7

In der Tabelle habe ich unten in den Reihen I und II die Werte angeführt, die in Präparaten gefunden wurden, die bei dem ersten und zweiten Versuch zur Darstellung des Salzes resultierten. Diese Präparate waren nicht resp. nur einmal mit rauchender Bromwasserstoffsäure gewaschen. Diese Werte erreichen nicht die theoretischen Werte, und sie zeigen die Notwendigkeit des Waschens mit rauchender Bromwasserstoffsäure, das sonst unangenehm ist wegen des damit verbundenen, ziemlich großen Substanzverlustes, da das Salz etwas löslich ist.

Die Analyse des reinen Salzes zeigt, daß es die Formel $CrCl_2Br.4H_2O$ hat. Dieser Typus mit $4H_2O$ ist bekanntlich auch beim Dichlorochlorid bekannt, wird dort aber erst durch Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum hergestellt.

Auch das Dibromochloridhexahydrat gibt über Schwefelsäure im Vakuum 2 Moleküle Wasser ab und geht in ein Tetrahydrat über. 0.3381 g verlor im Laufe eines Monats 0.0345 g, also 10.20 %, berechnet für $2H_2O$ 10.12 %. Bei noch längerem Stehen über Schwefelsäure geht der Verlust sehr langsam weiter. Im Laufe von 3 Monaten verlor das Salz noch 0.0038 g und wurde gleichzeitig bräunlich an der Oberfläche — also ganz ähnliche Verhältnisse, die sich beim Dichlorochlorid zeigen[1]). Das Dibromochromichloridtetrahydrat scheint dagegen über Schwefelsäure in 4 Monaten nichts abzugeben und ändert seine Farbe auch nicht.

Daß das Salz ein Dihalogenochromihalogenid ist, kann durch Titrieren mit Silbernitrat nach Volhard in salpetersaurer Lösung in der Kälte gezeigt werden[2]). Hierdurch wird nämlich nur etwa ein Drittel des gesamten Halogens abgegeben.

0.2810 g $CrCl_2Br.4H_2O$ wurden in 10 ccm Wasser und 10 ccm verdünnter Salpetersäure gelöst und nach Volhard titriert. Es wurde ein kleiner Überschuß von 0.1-*n*. Silbernitratlösung hinzugesetzt, umgeschüttelt, abdekantiert und zurücktitriert. Die verbrauchte Silbernitratmenge war nach 4 Minuten 11.18 ccm, nach 8 Minuten 11.21 ccm. Nach Zusatz von einem Überschuß von Silberlösung und Übersättigung mit Ammoniak und Salpetersäure, wodurch alles Halogen gefällt wird, waren 32.20 ccm Silberlösung verbraucht. Ein Drittel davon ist 10.73 ccm.

---

[1]) Siehe die vorangehende Abhandlung und J. Olie jr., Ztschr. für anorgan. Chem. **52**, 62 [1907].

[2]) Vergl. Bjerrum, Kgl. Danske Vid. Gelsk. Skr. [7] **4**, 99 [1907]. Eine deutsche Übersetzung wird in der Ztschr. für physik. Chem. **59** oder **60** veröffentlicht.

Daß die zwei Chloratome das komplex gebundene Halogen sind, geht bereits mit Wahrscheinlichkeit aus der Darstellung des Salzes und aus seiner Zusammensetzung hervor. Die Nichtfällbarkeit der zwei komplex gebundenen Halogenatome in der Kälte in salpetersaurer Lösung zeigt aber dasselbe, weil Bromverbindungen von Chrom viel unbeständiger sind, während Chlorverbindungen dieselbe Beständigkeit zeigen. Außerdem ist die Farbe des Salzes ganz wie die des Dichlorochromichlorids und nicht wie die des Dibromochromichlorids und -bromids.

Dibromo-chromibromid.

Ich will auch einige Beobachtungen über das Dibromobromid anführen, die ich gelegentlich gemacht habe.

Ich stelle dieses Salz nach Recoura[1]) aus Chromsäure und Bromwasserstoffsäure dar, indem ich nicht wie Werner und Gubser[2]) während des Eindampfens der Lösung Bromwasserstoff einleite. Ich habe es besser gefunden, bis etwas unter dem theoretischen Gewicht von $CrBr_3.6H_2O$ über freier Flamme einzudampfen und nachher Wasser zur genauen Erreichung dieses Gewichts zuzusetzen. Im Laufe kürzerer oder längerer Zeit erstarrt dann die ganze Masse zu einem festen Kuchen von $CrBr_3.6H_2O$. Sollte die Masse den nächsten Tag nicht erstarrt sein, setze ich etwas Bromwasserstoffsäure zu und wiederhole das Eindampfen. Das gewonnene Salz kann durch Lösen in ein wenig Wasser und Fällen mit Bromwasserstoff und dem gleichem Volumen Äther umgefällt werden, ist aber für viele Zwecke schon genügend rein.

Wenn man das Salz über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum trocknet, verliert es ziemlich schnell $2H_2O$. Nachher setzt sich der Verlust ganz langsam weiter fort, und das Salz wird oberflächlich bräunlich.

Gewichtsverlust	ber. für $2H_2O$	9.0 %
»	gef. nach 9 Tagen . . .	9.5 »
»	» » 35 » . . .	9.8 »
»	» » 4 Monaten . .	10.3 »

Also auch vom Dibromochromibromid existiert das Tetrahydrat. Ich habe versucht, ein Dekahydrat durch Zusammenreiben vom Hexahydrat mit der berechneten Menge Wasser darzustellen. Aber diese Methode, die beim Chlorid zum Ziele führt[3]), gelingt hier nicht. Wahrscheinlich ist das Dekahydrat nur bei niedriger Temperatur beständig.

---

[1]) Compt. rend. **110**, 1193. [2]) Ann. d. Chem. **322**, 240 [1902].
[3]) G. Olie jr., Ztschr. für analyt. Chem. **53**, 269 [1907].

Das grüne Dibromchromibromid wandelt sich nicht nur in verdünnter Lösung schneller als das Dichlorochlorid in blaues Chromisalz um, wie Werner und Gubser gezeigt haben, sondern seine Umbildung in konzentrierter Lösung verläuft auch vollständiger.

2.4 g Dibromobromidhexahydrat wurden in 2.4 g Wasser gelöst und 3 Minuten gekocht. Nach schnellem Abkühlen wurde unter Kühlen mit kaltem Wasser mit Chlorwasserstoff gefällt und das gefällte blaue Chromichlorid in einem Neubauerschen Tiegel abfiltriert und nach dem Waschen mit Aceton und Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum gewogen. Gefunden 1.11 g. Das Produkt war nicht bromfrei, sondern enthielt 15 % blaues Chromibromid. Wenn dieses mit in Betracht gezogen wird, berechnet sich nach der gefällten Menge Salz, daß beim Kochen mit dem gleichen Gewicht Wasser 65 % blaues Bromid gebildet worden sind. Unter denselben Umständen werden aus dem Dichlorchromibromid nur etwa 20 % blaues Chromisalz gebildet[1]).

Es ist interessant, die Wirkung des Umtausches von Chlor und Brom in diesen Verbindungen zu studieren.

Erstens sieht man, daß nur Umtausch von komplex gebundenem Halogen die Farbe des Salzes sowohl in fester Form wie in Lösung sichtlich ändert. Die beiden Dichloro- resp. die beiden Dibromoverbindungen haben dieselbe Farbe.

Und zweitens zeigt sich, daß während ein Umtausch von komplex gebundenem Chlor mit Brom die Verbindung unlöslicher zu machen scheint, der Umtausch von ionogen gebundenem Chlor mit Brom aber in entgegengesetzter Richtung wirkt. Dibromochlorid ist nämlich fast unlöslich in rauchender Salzsäure, während Dichlorochlorid darin löslich ist. Umgekehrt ist Dichlorochlorid in Äther und rauchender Salzsäure unlöslich, während Dichlorobromid in Äther und rauchender Bromwasserstoffsäure löslich ist. Das Dibromochlorid ist dagegen in rauchender Salzsäure unlöslich, während das Dibromobromid in rauchender Bromwasserstoffsäure löslich ist.

Kopenhagen, Chem. Laboratorium der Universität.

---

[1]) Bjerrum, Kgl. Danske Vid. Gelsk. Skr. [7] 4, 83 [1907]. Eine deutsche Übersetzung wird in der Ztschr. für physikal. Chem. **59** oder **60** veröffentlicht.

398. Alfred Stock und Franz Wrede: Die Bildungswärme des Phosphorstickstoffes, P_3N_5.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Juni 1907.)

Die Bestimmung der Bildungswärme des leicht in reinem Zustande zu erhaltenden[1]) Phosphorstickstoffes, P_3N_5, bot ein besonderes Interesse, weil bis jetzt Bildungswärmen von Nitriden überhaupt noch nicht bekannt waren. Die dazu notwendige Messung der Verbrennungswärme des Phosphorstickstoffes führten wir in der Kroekerschen Bombe unter Benutzung eines Platinwiderstandsthermometers aus[2]).

Wegen der Eigenart des zu verbrennenden Stoffes bedurfte das sonst übliche Verfahren hier einiger Abänderungen. Zunächst mußten alle Platinteile der Bombe vor dem bei der Verbrennung vorübergehend auftretenden freien Phosphor geschützt werden. Wir verwendeten darum eine Bombe mit Emailfutter und einen Porzellantiegel. Das Platinfutter des Deckels und die auch den Tiegel haltenden Stromzuleitungsstangen wurden mit Glimmerplättchen und Glasröhren bedeckt. Übrigens nahmen weder diese noch die Glasur des Tiegels, noch auch das aus der zündenden Eisenspirale gebildete Eisenoxyd nachweisbare Mengen Phosphor auf.

Eine weitere Abweichung war dadurch geboten, daß bei der Verbrennung des Phosphorstickstoffes neben freiem Stickstoff Phosphorsäureanhydrid entsteht. Es erfüllt die ganze Bombe als lockerer Schnee und nimmt natürlich die etwa anwesende Feuchtigkeit allmählich auf. Diese Reaktion verläuft ziemlich langsam und ist zudem mit großer Wärmeentwickelung verbunden, so daß eine sehr genaue Bestimmung der vorhandenen Wassermenge erforderlich wäre. Wir zogen es deshalb vor, die Verbrennung unter Ausschluß jeder Feuchtigkeit, in ganz trockenem Sauerstoff auszuführen. Dazu gaben wir in die mit der Substanz beschickte Bombe vor dem Einfüllen des komprimierten Sauerstoffes eine hinreichende Menge Phosphorpentoxyd und ließen den Apparat vor der Verbrennung ein bis zwei Tage stehen. Nun war es aber unmöglich, den mitverbrannten Stickstoff, wie es sonst üblich ist, als Salpetersäure zu bestimmen; wir mußten die Menge des entstandenen Stickstoffdioxydes vielmehr in anderer Weise ermitteln, um seine Bildungswärme in Ansatz bringen zu können.

---

[1]) Stock und Grüneberg, diese Berichte **40**, 2573 [1907].

[2]) Die von Emil Fischer und Wrede ausgearbeitete Methode wird demnächst veröffentlicht werden.

Allerdings läßt sich im allgemeinen der Betrag des bei einer gewissen Wärmeentwickelung in der Bombe auftretenden Stickstoffdioxydes sehr angenähert aus anderen mit demselben oder gleich stickstoffhaltigem Sauerstoff ausgeführten Verbrennungen berechnen, bei denen man die gebildete Salpetersäure titriert hat. In unserem Fall schien uns aber die direkte Messung schon deshalb empfehlenswert, weil die Stickoxydbildung durch die Abwesenheit von Wasserdampf sehr beeinflußt werden konnte. Das war übrigens, wie vorausgeschickt sei, nicht der Fall.

Die Bestimmung der geringen, wenige Milligramme betragenden Stickoxydmenge in dem großen Überschuß von Sauerstoff — um vollständige Verbrennung des Phosphorstickstoffes zu erreichen, benutzten wir einen Sauerstoffdruck von 50 Atmosphären — bot einige Schwierigkeiten. Als wir das Gas sehr langsam durch ein Zehnkugelrohr mit Kalilauge streichen ließen, wurde, wie durch den Geruch, die empfindlichste Probe, festzustellen war, nicht alles Stickoxyd absorbiert. Wir halfen uns schließlich dadurch, daß wir den Gasinhalt der Bombe[1]) in flüssiger Luft kondensierten und den Sauerstoff nebst Stickstoff fortsieden ließen. Dabei blieb das Stickoxyd, welches sich von Anfang an in Form von Flocken ausgeschieden hatte, quantitativ zurück. Es wurde dann durch Erwärmen verdampft und in einen teilweise evakuierten Kolben mit titrierter Kalilauge gesaugt. Nach 24-stündiger Berührung mit dem Gase wurde die Lauge zurücktitriert. Die Kondensation des stickoxydhaltigen Gases nahmen wir sofort nach Beendigung der Verbrennung vor, weil Phosphorpentoxyd mit Stickstoffdioxyd reagiert. Wir überzeugten uns durch besondere Versuche, daß die Absorption des Stickoxydes durch Phosphorsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich langsam verläuft[2]) und bei unseren Bestimmungen keinen nennenswerten Fehler verursachen konnte.

Drei mit theoretisch zusammengesetzten Präparaten verschiedener Darstellung ausgeführte Verbrennungen, bei denen je etwa 1 g Substanz benutzt wurde, ergaben für ein Gramm P_3N_5 die Verbrennungswärmen:

I.	12.144 Wattsekunden
II.	12.148 »
III.	12.151 »
im Mittel	12.148 Wattsekunden.

[1]) Etwa 2 % blieben beim Abblasen in der Bombe zurück.

[2]) Bei höherer Temperatur erfolgt sie schneller (vergl. Besson und Rosset, Compt. rend. **143**, 37 [1906]).

Daraus berechnet sich für 1 Mol (163 g) P_3N_5 die Verbrennungswärme bei konstantem Volumen zu 1980.1 Wattsekunden oder (1 Wattsekunde = 0.2390 Calorie) 473.2 Calorien und bei konstantem Druck zu 1986.1 Wattsekunden oder 474.7 Calorien.

Diese Verbrennungswärmen beziehen sich auf die Umsetzung des Phosphorstickstoffes zu Phosphorpentoxyd und Stickstoff. Zur Berechnung der Bildungswärme des P_3N_5 ist also lediglich die Differenz der Verbrennungswärmen des freien Phosphors und des P_3N_5 zu bilden. Die einzige Bestimmung der Verbrennungswärme des Phosphors zu Phosphorpentoxyd, welche einigermaßen Vertrauen verdient, wurde vor einigen Jahren von Giran[1]) vorgenommen. Er fand (bei konstantem Volumen) für farblosen Phosphor 369.4 Calorien und für roten Phosphor 362.0 Calorien. Für konstanten Druck erhöhen sich diese Werte auf 370.8 und 363.4 Calorien. Die Bildungswärme eines Moles P_3N_5 berechnet sich danach folgendermaßen:

	für farblosen Phosphor	für roten Phosphor
	$3 \times 370.8 = 1112.4$ Cal.	$3 \times 363.4 = 1090.2$ Cal.
	$-2 \times 474.7 = 949.4$ »	$-2 \times 474.7 = 949.4$ »
	$2 P_3N_5$: 163.0 Cal.	140.8 Cal.
Bildungswärme des P_3N_5:	+ 81.5 »	+ 70.4 »

Über den wahrscheinlichen Fehler dieser Zahlen ist folgendes zu bemerken:

Die Übereinstimmung unserer Resultate läßt auf eine absolute[2]) Genauigkeit des Mittelwertes von 0.1—0.2 % schließen. Diese Fehlergrenze wird durch die Unsicherheit der Umrechnung in Calorien um eine unbekannte Größe erweitert, welche aber kaum 0.2 % erreichen dürfte. Über die von Giran erreichte Genauigkeit ist nichts Gewisses zu sagen, da die empirische Eichung des Wasserwertes seines Apparates nicht auf einen absoluten Wert bezogen werden kann. Schon die Abweichungen seiner einzelnen Bestimmungen vom Mittel betragen aber teilweise 0.5 %.

Daß der Phosphorstickstoff eine exothermische Verbindung ist, steht mit seinem ganzen Verhalten, z. B. beim Erhitzen, im Einklang.

[1]) Compt. rend. **136**, 550 [1903] und Ann. chim. phys. [VII] **30**, 214.

[2]) Der calorimetrische Apparat war auf elektrischem Wege direkt geeicht.

399. Otto Ruff und Fritz Eisner: Über die Darstellung und Eigenschaften von Fluoriden des sechswertigen Molybdäns.

[Aus dem Anorganischen und Elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 10. Juni 1907.)

Nachdem uns die Darstellung der Fluoride des sechswertigen Wolframs geglückt war[1] (WF_6, WOF_4 und WO_2F_2), erachteten wir es als unsere nächste Aufgabe, auch die Herstellung der entsprechenden Molybdänverbindungen zu versuchen; diese hatten insofern noch besonderen Reiz, als reine Halogenverbindungen des sechswertigen Molybdäns bis dahin nicht bekannt waren und auch eigene Versuche zur Herstellung eines Molybdänhexachlorids die Aussichtslosigkeit solcher Bemühungen dargetan hatten.

So verdichteten wir z. B. über Molybdänpentachlorid, das sich durch Erhitzen von metallischem Molybdän im Chlorstrom (in gleicher Weise, wie wir es für Wolframhexachlorid (diese Berichte **38**, 743 oben [1905]) beschrieben haben) leicht in befriedigend reiner Form erhalten läßt (Analyse: 0.1857 g Sbst.: 0.4834 g AgCl. Ber. für $MoCl_5$ 64.89 % Cl. Gef. 64.40 % Cl) im Schießrohr reines gasförmiges Chlor und erhitzten das Rohr nach dem Zuschmelzen in üblicher Weise 96 Stunden auf 100°. Das grobkrystallinische Chlorid nahm hierbei eine blättrige, derbkrystallinische Form an, gab aber, nach dem Öffnen des Rohres in flüssiger Luft, beim Erwärmen schon auf —30° fast alles und bei Zimmertemperatur alles möglicherweise erst aufgenommene Chlor wieder ab, und es blieb reines Molybdänpentachlorid zurück.

Die Umsetzung des Molybdänpentachlorids mit wasserfreier Flußsäure oder anderen Fluoriden konnte zu einem Hexafluorid daher nur dann führen, wenn es gleichzeitig gelang, das primär eventuell entstehende Pentafluorid weiter zu fluorieren, oder aber, wenn eine solche Fluorierung unter gleichzeitiger Bildung eines niedrigeren Fluorids freiwillig eintrat.

Daß das letztere wenigstens in geringem Umfang geschieht, darauf hatte ein schon vor 2 Jahren von uns gemachter Versuch hingedeutet, bei welchem wir aus Molybdänpentachlorid und wasserfreier Flußsäure geringe Mengen eines sehr leicht flüchtigen, gasförmigen Molybdänfluorids entstehen sahen[2]), welches, an sich farblos, mit Silber- und

---

[1]) Diese Berichte **38**, 742 [1905] und Ztschr. f. anorg. Chem. **52**, 256 [1907].

[2]) Diese Berichte **38**, 742 [1905].

Kupferblech ähnlich dem Wolframhexafluorid blaue Beschläge gab und somit aller Wahrscheinlichkeit nach Molybdänhexafluorid war. Die genannten Reaktionen waren für uns ein sicheres Anzeichen für das Auftreten der neuen Verbindung und veranlaßten uns in den letzten 2 Jahren trotz überaus vieler Mißerfolge[1]) immer wieder von neuem, deren Reindarstellung zu versuchen, die uns schließlich allein aus elementarem Fluor und reinem Molybdän befriedigend gelang.

Weniger große Schwierigkeiten bereitete uns die Gewinnung des Molybdänoxytetrafluorids und Molybdändioxydifluorids. Die Bildung des ersteren war seiner sicheren Charakterisierung wegen leicht bei all den Reaktionen nachzuweisen, bei welchen wir das Auftreten eines Molybdänpenta- oder -hexafluorids zwar erwarten konnten, bei welchen uns aber das Fernhalten von Feuchtigkeit oder Sauerstoff nicht vollkommen geglückt war. Auch das Molybdändioxydifluorid erwies sich, im Gegensatz zu der entsprechenden Wolframverbindung als in reiner Form leicht zugänglich, da es bei seiner Siedetemperatur nicht wie jenes in Oxytetrafluorid und Trioxyd zerfällt; dasselbe ist, wenn auch wohl nicht in reiner Form, bereits von Schulze[2]) beim Glühen von Molybdäntrioxyd mit Kryolith in einem Strom von Kohlendioxyd oder Sauerstoff beobachtet, aber nicht näher charakterisiert worden.

Molybdänhexafluorid. MoF_6.

Darstellung: Es seien zunächst die wichtigsten unserer Versuche, diese Verbindung aus dem tiefdunkelgrünen, fast schwarzen, Molybdänpentachlorid (Schmp. 194°, Sdp. 268°) zu gewinnen, zusammengestellt, ohne auf deren Einzelheiten einzugehen.

Reines gepulvertes Molybdänpentachlorid und wasserfreie Flußsäure, welch letztere in ähnlicher Weise, wie wir dies bei der entsprechenden Darstellung des Wolframhexafluorids beschrieben haben, in einer durch eine Kältemischung gekühlten Platinretorte über dem Molybdänpentachlorid kondensiert wird, reagieren, wenn rein, nur langsam mit einander, so daß sich vollständige Umsetzung kaum erreichen läßt, sehr heftig aber, wenn das Pentachlorid Oxychloride enthält: gleichwohl führt die schon nach kurzer Zeit sich bildende Salzsäure neben etwas Flußsäure Spuren einer Molybdänverbindung mit sich, die sich auf Silber- und Kupferblech durch Bildung eines blauen Anflugs bemerkbar macht. Reichlichere Mengen dieser flüchtigen Verbindung entweichen zusammen mit Flußsäure beim Erhitzen der beiden Substanzen miteinander auf 30—40° am Rückflußkühler, und wenn es sich

---

[1]) Diese Mißerfolge waren auch der Grund für die Verzögerung der Drucklegung nachstehender Arbeit, aus welcher der eine von uns bereits auf der Naturforscherversammlung in Stuttgart in seinem Vortrag »Über neuere Fluoride« einzelnes der Abteilung für Chemie mitgeteilt hat.

[2]) Journ f. prakt. Chem. [2] **21**, 442.

darum handelt, die überschüssige Flußsäure durch Fraktionierung zu entfernen: das nahe Zusammenliegen der Siedepunkte der beiden Substanzen einerseits und die große Reaktionsfähigkeit des Molybdänhexafluorids — denn um dieses handelt es sich — andererseits, erschwerten ihre Trennung aber derart, daß wir unsere Bemühungen, so zum Ziele zu gelangen, schließlich aufgaben.

In der Retorte blieb stets ein blau gefärbter, fester Rückstand, der bei einem unserer Versuche neben 44.3 % Mo und 29.4 % F noch 27.1 % Cl enthielt (0.4361 g Sbst. ergaben 0.2913 g MoO_3 und 0.4779 g AgCl). Derselbe ließ sich zum größeren Teil abdestillieren und ergab ein blaues, gleichfalls chlorhaltiges, fast sauerstofffreies Destillat von pastenartiger Beschaffenheit (Mo 47.33 %; Cl 11.59 %; F 41.08 %), das zunächst nicht weiter untersucht wurde.

Eine völlig andere Reihe von Erscheinungen beobachtet man bei Verwendung eines weniger reinen, sauerstoffhaltigen Molybdänpentachlorids. Die Reaktion führt verhältnismäßig rasch zu vollkommenem Ersatz des Chlors, gasförmiges Hexafluorid tritt in geringerer Menge, eventuell gar nicht mehr auf, und bei Destillation des Rückstandes erhält man bei über 120° einige Tropfen einer etwas leichter flüchtigen blauen Flüssigkeit, danach über 190° Molybdänoxytetrafluorid und schließlich bei Rotglut Molybdändioxydifluorid und blaue feste Sublimate, während mehr oder weniger blau gefärbte Molybdänoxyde zurückbleiben.

In der Hoffnung, die Umsetzung dadurch vollständiger machen zu können, gaben wir der Flußsäure Brom bezw. Antimonpentafluorid zu, erhitzten auch das Molybdänpentachlorid mit Flußsäure im Chlorstrom, aber ohne wesentlich günstigeren Erfolg.

Versuche, das Pentachlorid mit Arsentrifluorid oder Arsentrifluorid und Brom, oder Arsenpentafluorid oder Antimonpentafluorid zu dem leicht flüchtigen Molybdänfluorid umzusetzen, verliefen resultatlos; nur nach gleichzeitigem Zusatz von Brom und Antimonpentafluorid ließ sich beim Aufkochen das Auftreten der flüchtigen Molybdänverbindung wieder beobachten.

Die Reindarstellung des neuen Fluorids gelang uns endlich in befriedigender Weise durch Fluorierung von metallischem reinem Molybdän mit elementarem Fluor.

Das Fluor wird in der von Moissan angegebenen Weise durch Elektrolyse von wasserfreier Flußsäure unter Zusatz von Kaliumfluorid dargestellt. Es empfiehlt sich, zur Kühlung des Elektrolysiergefäßes anstatt Chlormethyl eine Alkohol-Kohlensäure-Mischung zu verwenden, die durch dauernde Zugabe von fester Kohlensäure auf —30° bis —40° gehalten werden kann; denn das Chlormethyl ist nicht nur sehr teuer (ca. 3.50 Mk. pro kg und 5—10 kg pro Versuch), sondern verursacht auch Kopfschmerzen, wenn es längere Zeit eingeatmet wird, was sich kaum ganz vermeiden läßt.

Als Molybdän verwendet man am besten ein auf aluminothermischem Wege hergestelltes und etwa 99 % Molybdän enthaltendes Präparat.

4—5 g fein zerriebenes Molybdän werden in einem $7\frac{1}{2}$ mm weiten, ca. 40 cm langen Platinrohr auf eine Schicht von etwa 30 cm möglichst gleichmäßig verteilt; an das eine Ende des Rohres dichtet man mit Siegellack eine sehr gut getrocknete Glasvorlage zur Aufnahme des gebildeten Fluorids und an deren Austrittsöffnung ein Rohr mit geschmolzenem Chlorcalcium, um Luftfeuchtigkeit fern zu halten. Das andere Ende des Platinrohres ist mit Schliff versehen, welcher über das Austrittsrohr der Fluorapparatur geschoben wird, sobald daselbst Fluor erscheint; dann wird die Glasvorlage durch eine Alkohol-Kohlensäure-Mischung auf -70^0 abgekühlt. Die Reaktion tritt sofort ein und gibt sich an der Stelle, wo sie sich gerade abspielt, durch eine starke Erhitzung des Platinrohres zu erkennen. Sie wird durch zeitweises Erwärmen mit einer Bunsen-Flamme auf 60—70^0 unterstützt, wenn ein vollständiges Erkalten der Röhre eintritt. Erst wenn auch der letzte Teil des Molybdäns am Ende des Rohres in Reaktion getreten ist, erscheinen in der Vorlage weiße Dämpfe, die sich daselbst zu einem schneeweißen Produkt kondensieren, während im Rohr selbst geringe Mengen von Oxyfluoriden verbleiben; aus letzteren läßt sich, wenn das Molybdän sauerstoffhaltig war, leicht Molybdänoxytetrafluorid abdestillieren, dessen Bildung wir bei unseren ersten Versuchen allein beobachtet hatten, bei welchen die Fluorierung eines etwas sauerstoffhaltigen Molybdäns nicht bis zum Ende durchgeführt worden war[1]).

Zur Reinigung des in der Vorlage kondensierten Produktes, das am Eintrittsrohr teilweise blaugrün gefärbt ist, wird die Vorlage vom Platinrohr abgenommen, ihre Eintrittsöffnung mit Siegellack verschlossen, und ihr Austrittsrohr mit einem ebenso geformten zweiten Glaskolben verbunden, der an eine Quecksilberluftpumpe angedichtet ist. Nach völligem Evakuieren der auf -70^0 gekühlten Kolben wird die Verbindung mit der Luftpumpe unterbrochen und die das Molybdänfluorid enthaltende Glasvorlage auf $+40^0$ erwärmt. Das Molybdänhexafluorid destilliert in den neuen Glaskolben über, welcher daraufhin abgeschmolzen wird.

Zur Analyse wurde der genau gewogene Kolben unter Wasser geöffnet; unter lebhafter Reaktion bildete dann das Fluorid eine farblose Lösung, welche im Meßkolben auf ein bestimmtes Volumen gebracht wurde und in aliquoten Teilen zur Verwendung kam. Das Fluor bestimmten wir in der schon früher von uns beschriebenen Weise[2]). Das Molybdän wurde nach der Vorschrift von Treadwell[3]) aus schwefelsaurer Lösung durch Schwefelwasser-

[1]) Berichte über die Verhandlungen der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Stuttgart 1906.

[2]) loc. cit.

[3]) Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chemie II, 212.

stoff gefällt, in einer Druckflasche erhitzt, im Gooch-Tiegel abfiltriert, verglüht und als Molybdänsäure gewogen.

0.2200 g Sbst.: 0.1631 g SiF_4, 0.1631 g SiF_4; 0.1522 g MoO_3, 0.1532 g MoO_3.

MoF_6. Ber. F 54.29, Mo 45.71.
Gef. » 54.18, 54.18, » 46.09, 46.32.

Eine Dampfdichtbestimmung haben wir nicht ausgeführt, da das Molybdänhexafluorid, wenn flüssig oder gasförmig, mit dem Glas sich sehr rasch zu Oxyfluoriden und Siliciumtetrafluorid umsetzt.

Das chemische und physikalische Verhalten des Molybdänhexafluorids: Das Molybdänhexafluorid ist die erste bisher dargestellte reine Fluormolybdänverbindung. Unterhalb $+17^0$ eine weichkrystallinische Masse, schmilzt es bei $+17^0$ zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei $+35^0$ (760 mm B.) siedet; seine farblosen Dämpfe bilden an der Luft, indem sie offenbar von deren Staubgehalt teilweise reduziert werden, bläulich-weiße Nebel. Gegen Feuchtigkeit ist es sehr empfindlich und zersetzt sich mit wenig Wasser unter Wärmeentwicklung und Ausscheidung von blauen Molybdänoxyden; in viel Wasser löst es sich farblos; Permanganat wird durch eine solche Lösung nicht entfärbt. Von Alkalien und wäßrigem Ammoniak wird Molybdänhexafluorid leicht und vollständig absorbiert; mit Alkalifluoriden bildet es Doppelverbindungen.

Zur Prüfung seines Verhaltens gegen verschiedene Gase benutzten wir ein Glasrohr, das zwischen engeren Verbindungsstellen mehrere ca. 60 ccm fassende Erweiterungen besaß. Dieses Rohr wurde äußerst sorgfältig getrocknet, mit Kohlensäure gefüllt und schräg aufgestellt. Die Füllung mit Molybdänhexafluorid ging darauf in der Weise vor sich, daß das Gas von unten in dem Rohr aufsteigend, die Kohlensäure verdrängte; dann wurden die einzelnen Verengungen durchgeschmolzen. So erhielten wir mehrere mit reinem Molybdänhexafluorid gefüllte Glaskölbchen, welche unmittelbar darauf zu den folgenden Reaktionen verwendet wurden: Gasförmiges Ammoniak reagiert mit Molybdänhexafluorid äußerst heftig unter Bildung eines festen, braunen Pulvers, das sich durch Erhitzen wieder vollständig verflüchtigen läßt, an feuchter Luft blau färbt und in Wasser fast vollständig löst; dessen angesäuerte Lösung entfärbt Permanganat nicht, enthält das Molybdän also noch in sechswertiger Form. Chlor, schwefliger Säure und Luft gegenüber ist das Hexafluorid indifferent.

Mit Arsentrichlorid reagiert Molybdänhexafluorid unter schwacher Erwärmung, Gelbfärbung und Ausscheidung gelber Krystalle; nach einiger Zeit färbt sich die Flüssigkeit dunkelrotbraun. Lebhafte Re-

aktion unter Erwärmung und Rot- bis Gelbbraunfärbung tritt auch mit Antimonpentachlorid, Phosphoroxychlorid und, wenn auch weniger lebhaft, Phosphortrichlorid ein. Die Braunfärbung der Lösungen bei all diesen Reaktionen dürfte von der Umsetzung des Hexafluorids zu Pentachlorid herrühren. Organische Substanzen, wie Paraffin, Watte, Fließpapier, tierische Haut und andere, wirken reduzierend und färben sich indigoblau.

Verschiedene Metalloide und Metalle wurden in einem Glasrohr den Dämpfen von Molybdänhexafluorid ausgesetzt. Hierbei färbte sich Jod braun, Phosphor schwach blau, Schwefel orange, über Bor lagerte ein dicker, weißer Dampf. Metalle, wie Zink, Zinn, Nickel, Kobalt, Aluminium, Cadmium, Quecksilber, Wismut, Antimon und Arsen liefen schwach blau an; Eisen, Blei, Kupfer bedeckten sich mit einem tiefblauen Überzug. Auf all den genannten Stoffen schlug sich ein Reduktionsprodukt des Hexafluorids nieder, das, an feuchte Luft gebracht, zu einer tiefblauen, schmierigen Flüssigkeit zerfloß. Als unbedingt beständig gegen Molybdänhexafluorid erwiesen sich nur Gold und Platin.

Molybdänoxytetrafluorid, MOF_4.

Darstellung: Molybdänoxytetrafluorid läßt sich am bequemsten und in beliebigen Mengen durch Umsetzung von Molybdänoxytetrachlorid mit wasserfreier Flußsäure darstellen. Dessen schon oben angedeutete Bildung aus elementarem Fluor und sauerstoffhaltigem Molybdän, wie solches durch Erhitzen von Molybdändioxyd im Wasserstoffstrom erhalten wird, kommt hierfür nicht in Frage. Als Ausgangsmaterial kann man selbst stark mit Molybdänpentachlorid verunreinigtes Oxychlorid verwenden.

Man verfährt am besten wie folgt: Nötig sind eine etwa 250 ccm fassende Platinretorte mit dazu passendem Helm und Aufsatz für einen Rückflußkühler (s. diese Berichte **40**, 4311 [1907], Fig.). Auf 10—30 g Molybdänoxytetrachlorid wird in der Platinretorte, die durch eine gute Kältemischung gekühlt wird, in der von uns des öfteren beschriebenen Weise das Dreifache der berechneten Menge Flußsäure kondensiert[1]); dann wird der Retorte, ohne sie aus der Kältemischung zu nehmen, Aufsatz und Rückflußkühler aufgesetzt, welch letzterer auf —15° gehalten wird, und langsam erst bis zum Schmelzen des Eises der Kältemischung um die Retorte herum, dann auf Zimmertemperatur und schließlich auf +30° erwärmt. Wenn die Salzsäureentwicklung nachgelassen hat, und somit die Reaktion als

[1]) Verfährt man umgekehrt, d. h. trägt man in die wasserfreie Flußsäure das Chlorid ein, so erfolgt trotz guter Abkühlung des Reaktionsgefäßes stürmische Reaktion unter Erwärmung und Entwicklung großer Mengen gasförmiger Salzsäure und Flußsäure.

beendet anzusehen ist, entfernt man auch die Kältemischung um den Kühler und erhitzt nun die Retorte ziemlich schnell bis auf 100°, um die überschüssige Flußsäure durch den Kühler hinaus zu vertreiben. Aufsatz und Kühler werden dann durch den Helm ersetzt; an das Helmende wird ein zylindrisches Platinfläschchen von ca. 10 ccm Inhalt als Vorlage angeschlossen und durch ein darum gewundenes Bleirohr gekühlt, in dem ein Wasserstrom zirkuliert, und schließlich die Retorte selbst in einem Schwefelsäurebade allmählich bis auf ca. 230° (Außentemperatur) erhitzt. Den bis 190° event. auftretenden Vorlauf (höchstens einige blaue Tropfen) gibt man verloren und fängt erst die von ca. 190° ab folgende, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit in dem Platinfläschchen auf, in welchem sie rasch zu einer durchscheinend weißen, krystallinischen Masse, dem Molybdänoxytetrafluorid, erstarrt. Die Ausbeute beträgt, wenn das Ausgangsmaterial gut war, wenigstens 60% der Theorie.

Zur Analyse wurde die Substanz in einem mit eingeschliffenem Stopfen versehenen Wägeröhrchen aus Platin abgewogen und in ammoniakalischem Wasser gelöst. (Über das weitere Verfahren siehe oben.)

0.3199 g Sbst.: 0.2434 g MoO_3, 0.1756 g SiF_4, 0.1787 g SiF_4.

$MoOF_4$. Ber. Mo 51.06, F 40.43.
Gef. » 50.74, » 40.11, 40.79.

Das chemische und physikalische Verhalten des Molybdänoxytetrafluorids: Molybdänoxytetrafluorid ist ein bei gewöhnlicher Temperatur fester, weißer, außerordentlich hygroskopischer Körper. An der Luft färbt es sich bald blau und zerfließt schließlich. Schmelzpunkts- und Siedepunktsermittlungen wurden in einem 12 cm langen, ½ cm weiten, einseitig zugeschmolzenen und sehr gut getrockneten Glasrohr vorgenommen, dessen Boden mit Platin ausgelegt war. Um Luftfeuchtigkeit zu vermeiden, war das Glasrohr nach obenhin durch einen durchbohrten Gummistopfen mit einem Chlorcalciumrohr verbunden. Mehrere unter einander übereinstimmende Resultate ergaben, daß das Molybdänoxytetrafluorid bei 96° zu sintern beginnt, bei 97—98° schmilzt und bei ca. 180° siedet.

Die Dichte wurde unter reinem Toluol im Pyknometer bestimmt und bei Zimmertemperatur zu 3.001 gefunden.

0.3350 g Sbst.: verdrängtes Toluol: 0.0951 g. — Spez. Gewicht des Toluols bei 20°: 0.8520.

Molybdänoxytetrafluorid bildet mit Wasser unter Zischen eine farblose Lösung. Gegen Alkohol verhält es sich ähnlich, in Äther und Chloroform löst es sich unter Gasentwicklung mit hellgrüner bezw. gelber Farbe. Beim Verdampfen der wäßrigen Lösung hinterbleibt Molybdäntrioxyd, beim Verdampfen der übrigen Lösungen erhält man blaue schmierige Massen. In Toluol ist das Oxyfluorid unlöslich, in Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es kaum löslich; beim Erwärmen mit letzteren tritt an der Oberfläche schwache Reaktion ein; von konzen-

trierter Schwefelsäure wird es unter Flußsäureentwicklung und Bildung einer farblosen Lösung zersetzt. Mit Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid, Arsentrichlorid, Schwefelchlorür bildet das Molybdänoxytetrafluorid unter mehr oder minder starkem Erwärmen und eventuell auch teilweiser Umsetzung braune Lösungen; dasselbe gilt auch von Pyridin.

Molybdändioxydifluorid, MoO_2F_2.

Darstellung: Auf 30 g Molybdändioxydichlorid, das man am besten durch Erhitzen von Molybdäntrioxyd und Holzkohle im Chlorstrom darstellt, wird in einer durch eine Kältemischung gekühlten Platinretorte das Fünffache der berechneten Menge wasserfreier Flußsäure kondensiert. Schon während der Kondensation tritt die Reaktion ein, und es entweichen dem Reaktionsgefäß Salzsäuredämpfe in beträchtlicher Menge. Dann wird der Retorte, ohne sie aus der Kältemischung herauszunehmen, der Helm aufgesetzt und an diesen ein mit geschmolzenem Chlorcalcium beschicktes Kupferrohr angeschlossen, um Luftfeuchtigkeit fern zu halten. Die Apparatur überläßt man bis zum nächsten Tage sich selbst, während welcher Zeit der größte Teil der überschüssigen Flußsäure verdampft. Nun wird die Retorte in einem Schwefelsäurebad bis 240°, dann in einem Salpeterbad bis 300° erhitzt, während man den mit einer Bleischlange umwundenen Helm durch einen kräftigen Wasserstrom auf gewöhnlicher Temperatur hält. Unter solchen Bedingungen erhält man bei 300° im Laufe von ca. 2 Stunden in dem Helm drei verschiedene Sublimate über einander, die dank ihrer verschiedenen Färbung leicht zu trennen sind. Vorn am Helmansatz finden sich geringere Mengen eines blauen Sublimats von nicht einheitlicher Zusammensetzung; oben im Helm sitzt etwas mehr eines hellgrünen, warzenartigen Sublimats der annähernden Zusammensetzung $MoO_2F_2.H_2O$; unten im Helm aber hat sich die Hauptmasse rein weiß als kompakter, strahlig-krystallinischer Ring angesetzt: das reine Molybdändioxydifluorid, MoO_2F_2.

Die Analyse des rein weißen Sublimats ergab:

0.2271 g Sbst.: 0.1964 g MoO_3, 0.0719 g SiF_4.

MoO_2F_2. Ber. Mo 57.83, F 22.89.
Gef. » 57.64, » 23.14.

Diejenige der grünen Substanz:

0.2748 g Sbst.: 0.2138 g MoO_3, 0.0950 g SiF_4.

$MoO_2F_2.H_2O$. Ber. Mo 52.17, F 20.65.
Gef. » 51.85, » 25.27.

Die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung beider Substanzen verbrauchte kein Permanganat, enthielt also nur sechswertiges Molybdän. Während somit das rein weiße Sublimat auch reines Molybdändioxydifluorid ist, ist die hellgrüne Substanz aus ihr offenbar durch Aufnahme der bei all diesen Operationen nur außerordentlich schwer vollkommen zu vermeidenden Feuchtigkeit entstanden. Ob in dem wasser-

haltigen Körper der annähernden Zusammensetzung $MoO_2F_2.aq$ eine einheitliche Substanz vorliegt oder nicht, mag daher bis auf weiteres unentschieden bleiben.

Das chemische und physikalische Verhalten des Molybdändioxydifluorids. Wie das Molybdänoxytetrafluorid ist auch das Molybdändioxydifluorid eine feste, weiße und sehr hygroskopische Substanz. An der Luft färbt es sich bald grünblau und zerfließt schließlich. Zur Bestimmung des Schmelzpunkts und Siedepunkts wurde in der schon beim Molybdänoxytetrafluorid geschilderten Art verfahren. Mehrere Ermittlungen ergaben, daß bei 263° eine schwache Blaufärbung der Platinunterlage eintritt, worauf über 265° deutlich eine Sublimation zu beobachten ist, die bei 271° lebhaft wird; gleichzeitig beschlägt sich das Glas, und die Substanz selbst färbt sich, wohl infolge weiterer Umsetzung mit demselben, gelb und grün. Die Dichte des Molybdändioxydifluorids wurde unter reinem Toluol im Pyknometer bei Zimmertemperatur zu 3.494 bestimmt.

0.1823 g Sbst.: verdrängtes Toluol: 0.0445 g. — Spez. Gewicht des Toluols bei 19°: 0.8530.

In sehr wenig Wasser löst sich das Molybdändioxydifluorid vorübergehend mit blauer Farbe; mit mehr Wasser erhält man sofort eine farblose Lösung. Kaum löslich ist es in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, vollständig unlöslich in Toluol. Mit Äthyl- und Methylalkohol gibt es eine schwach blaue Lösung, deren Farbe auch beim Kochen nicht verschwindet und die sich zu einem blauen Sirup eintrocknen läßt. Von Pyridin wird das Oxydifluorid in der Wärme gelöst; beim Erkalten der Lösung scheidet sich eine weiße, mikrokrystallinische Substanz aus. In Arsentrichlorid, Siliciumtetrachlorid und Sulfurylchlorid löst es sich farblos, in Phosphortrichlorid mit blauer Farbe; beim Erwärmen dieser Lösungen tritt Reaktion unter Gasentwicklung ein.

Zusammenfassung.

Es werden die Bildungsweisen, Darstellung und Eigenschaften des Molybdänhexafluorids, Molybdänoxytetrafluorids und Molybdändioxydifluorids ermittelt. Das Molybdänhexafluorid bildet sich bei der Umsetzung von Molybdänpentachlorid mit wasserfreier Flußsäure und von Molybdänpentachlorid mit Antimonpentafluorid und Brom; es wurde in reiner Form aus metallischem Molybdän und elementarem Fluor als eine bei + 17° schmelzende und + 32° siedende, farblose Substanz erhalten, die an fluorierbare Substanzen einen Teil ihres Fluors überaus leicht abgibt, hierbei zunächst in blaue Verbindungen des wohl fünfwertigen Molybdäns übergehend.

Das Molybdänoxytetrafluorid entsteht bei der Einwirkung von Fluor auf sauerstoffhaltiges Molybdän und wird durch Umsetzung von Molybdänoxytetrachlorid mit wasserfreier Flußsäure in reiner Form dargestellt. Es ist eine bei 97—98° schmelzende, bei ca. 180° siedende, farblose, durchscheinende, krystallinische Substanz von 3.00 spez. Gew.

Das Molybdändioxydifluorid bildet sich beim Glühen von Molybdäntrioxyd mit verschiedenen Fluoriden, wie Kryolith und Bleifluorid und wird aus Molybdändioxydichlorid und wasserfreier Flußsäure dargestellt. Das weiße, undurchsichtig krystalline Präparat sublimiert lebhafter bei 265—270° und zeigt das spez. Gew. 3.494.

Die Reaktionen der beiden letztgenannten Fluoride sind zwar von erheblich geringerer Lebhaftigkeit als beim Hexafluorid, aber im allgemeinen doch ähnlicher Art.

Eine Zusammenstellung der äußeren Eigenschaften der neuen Fluoride mit denjenigen der ihnen entsprechenden des Wolframs ergibt erneut die nahen Beziehungen der beiden Elemente zu einander.

	Hexafluoride	Oxytetrafluoride	Dioxydifluoride
Molybdänfluoride	Sdp. 35°, Schmp. 17°, farblos, durch Reduktionsmittel gebläut	Sdp. 180°, Schmp. 97°	Sublimiert unzersetzt bei ca. 270°
Wolframfluoride	Sdp. 19°, Schmp. 2.5°, farblos, durch Reduktionsmittel gebläut	Sdp. 185—190°, Schmp. 110°	Beim Erhitzen zersetzt

400. J. v. Braun, Piperazin und 1.5-Dihalogen-pentane.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 10. Juni 1907.)

Läßt man Pentamethylendibromid, $Br(CH_2)_5Br$, oder das Dijodid $J(CH_2)_5J$ auf sekundäre Basen, R_2NH, einwirken, so findet infolge der bedeutenden Tendenz zur Bildung des Piperidinringes die Reaktion ausschließlich nach der Gleichung:

$$2R_2NH + Br(CH_2)_5Br = \underset{\displaystyle Br}{R_2N}\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\!\!>\!\!CH_2 + BrH.R_2NH$$

statt, ohne daß bitertiäre Pentamethylendiaminderivate,

$$2R_2NH + Br(CH_2)_5Br = BrH.R_2N.(CH_2)_5.NR_2.BrH$$

entstehen; insbesondere zeigte ich kürzlich in Gemeinschaft mit C.

Müller und E. Beschke[1]), daß aus Dibrompentan und Piperidin fast quantitativ das Bispiperidiniumbromid, $C_5H_{10}>\underset{Br}{\dot{N}}<C_5H_{10}$, gewonnen werden kann.

Ganz analog dem Piperidin verhält sich auch das einfachste cyclische Bisimin, das Piperazin $HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}>NH$; mit 1.5-Dihalogenderivaten des Pentans liefert es nämlich diejenigen *bis*-quartären Verbindungen,

$$CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}>\underset{Br(J)}{\dot{N}}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}>\underset{Br(J)}{\dot{N}}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}>CH_2\,,$$

die man bisher nur aus Äthylendipipiperidin, $C_5H_{10}N.(CH_2)_2.N.C_5H_{10}$, und Äthylenbromid resp. -jodid hat darstellen können.

Besonders glatt vollzieht sich die Reaktion mit Dijodpentan: erwärmt man Piperazin mit der berechneten Menge Dijodpentan auf dem Wasserbade, so findet sehr bald Vereinigung der Komponenten statt, und wenn man nach einiger Zeit die braune, etwas teigige Masse mit Äthyl- oder Methylalkohol auszieht, so hinterbleibt das fast rein weiße, flüchtig von Aschan[2]) beschriebene Diäthylendipiperidiniumjodid, das gegen 300° (Aschan 295°) schmilzt.

0.1614 g Sbst.: 0.1580 g AgJ.

$C_{14}H_{28}N_2J_2$. Ber. J 53.13. Gef. J 52.90.

Etwas träger und weniger vollständig wirkt Dibrompentan; das nach längerem Erwärmen gleichfalls mit Alkohol ausgezogene Reaktionsprodukt hinterläßt in schneeweißer Form das schon vor längerer Zeit von Brühl[3]), kürzlich von Knorr in Gemeinschaft mit Hörlein und Roth[4]) dargestellte Diäthylendipiperidiniumbromid; es lieferte mit Pikrinsäure in wäßriger Lösung das charakteristische, von den letztgenannten Autoren beschriebene Pikrat.

0.1165 gg Sbst.: 17.1 ccm N.

Ber. N 16.4. Gef. N 16.43.

Diese vereinzelte Beobachtung über das Verhalten des Piperazins schien mir einer kurzen Mitteilung wert, weil sie nach meiner Ansicht den Weg vorzeichnet, auf dem wohl mit Sicherheit die Entscheidung in einer kürzlich aufgetauchten Streitfrage getroffen werden kann: der Frage nach dem Umwandlungsprodukt des γ-Brompropylpiperidins $Br.(CH_2)_3.NC_5H_{10}$. Während Gabriel, der zuerst in Ge-

---

[1]) Diese Berichte **39**, 4347 [1906].
[2]) Diese Berichte **32**, 991 [1899].
[3]) Diese Berichte **4**, 738 [1871].
[4]) Diese Berichte **38**, 3136 [1905].

meinschaft mit Stelzner[1]) und neuerdings in Gemeinschaft mit Colman[2]) das Verhalten dieses gebromten Piperidinderivats studiert hat, der Ansicht ist, daß es sich monomolekular zum Trimethylenpiperidiniumbromid alkyliert:

$$CH_2{<}{\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2.CH_2\end{matrix}}{>}N.(CH_2)_3.Br = CH_2{<}{\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2.CH_2\end{matrix}}{>}\underset{Br}{\overset{}{N}}{<}{\begin{matrix}CH_2\\ CH_2\end{matrix}}{>}CH_2\ ,$$

halten es Hörlein und Kneisel[3]), die auf Knorrs Veranlassung diese Verhältnisse von neuem untersucht haben, für wahrscheinlich, daß die Alkylierung bimolekular verläuft und zum quartären Derivat des Bistrimethylenimins führt:

$$CH_2{<}{\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2.CH_2\end{matrix}}{>}N{<}{\begin{matrix}(CH_2)_3.Br\\ +\\ Br.(CH_2)_3\end{matrix}}{>}N{<}{\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2.CH_2\end{matrix}}{>}CH_2$$

$$= CH_2{<}{\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2.CH_2\end{matrix}}{>}\underset{Br}{N}{<}{\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2\\ CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}}{>}\underset{Br}{N}{<}{\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2.CH_2\end{matrix}}{>}CH_2\ .$$

Da nun Dibrompentan auf das Bistrimethylenimin, $HN{<}{\begin{matrix}(CH_2)_3\\ (CH_2)_3\end{matrix}}{>}NH$, unzweifelhaft in derselben Weise wie auf das Piperazin einwirken wird, so liegt offenbar die Möglichkeit einer sehr leichten Prüfung der Richtigkeit der Hörlein-Kneiselschen oder der Gabrielschen Auffassung vor: die erstere Auffassung ist richtig, wenn das Umwandlungsprodukt von Brompropylpiperidin sich identisch erweisen wird mit dem Einwirkungsprodukt von Dibrompentan auf Bistrimethylenimin, die erstere, wenn die Produkte verschieden sein werden.

---

401. K. Arndt: Die elektrolytische Dissoziation geschmolzener Salze.

(Eingegangen am 12. Juni 1907; vorgetr. in der Sitzung vom Verf.)

Nach der Theorie von Arrhenius wird der Dissoziationsgrad eines gelösten Elektrolyten bestimmt, indem man die elektrische Leitfähigkeit der Lösung mit dem Grenzwert vergleicht, dem ihre Äquivalentleitfähigkeit bei wachsender Verdünnung zustrebt. Z. B. ergibt sich aus der Tatsache, daß eine normale, wäßrige Chlorkaliumlösung die Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 98.3$ besitzt, während der Grenzwert $\Lambda\infty = 129$ ist, die Folgerung, daß in normaler, wäßriger Lösung das

[1]) Diese Berichte **29**, 2388 [1896]. [2]) Diese Berichte **39**, 2875 [1906].
[3]) Diese Berichte **39**, 1429 [1906].

Chlorkalium zu 100 . 98.3 : 129 = 78.3 % in Ionen gespalten ist. Auf geschmolzene Salze konnte dies Verfahren bisher nicht angewandt werden, da es an einem geeigneten Lösungsmittel, das den elektrischen Strom nicht leitet, gänzlich fehlte. Zwar suchte man aus der Zersetzungsspannung von geschmolzenen Salzen oder aus der elektromotorischen Kraft von Konzentrationsketten (z. B. von Silbernitrat in geschmolzenem Kaliumnitrat) Schlüsse auf den Dissoziationsgrad der geschmolzenen Salze zu ziehen; aber diese Schlüsse sind so unsicher und zum Teil so widerspruchsvoll, daß der beste Kenner dieses Forschungsgebietes, Richard Lorenz, am Schlusse seiner dreibändigen Monographie über die Elektrolyse geschmolzener Salze bekennen muß, daß man für die Anwendung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation auf geschmolzene Elektrolyte wohl in qualitativer Hinsicht eine Reihe überzeugender und festliegender Gesichtspunkte gewonnen hat, aber eines erfolgreichen quantitativen Schrittes entbehrt[1]).

Ich hoffe, daß mir dieser Schritt gelungen ist. Ein geeignetes feuerflüssiges Lösungsmittel fand ich in dem Borsäureanhydrid, dessen Leitfähigkeit für das reinste Kahlbaumsche Präparat nur $k = 0.000021$ bei 900° ist, das also ebenso schlecht leitet, wie unser destilliertes Wasser.

Als gelösten Elektrolyten wählte ich Natriummetaphosphat[2]), das mit Borsäureanhydrid in allen Mischungsverhältnissen bei höheren Temperaturen eine klare, einheitliche Schmelze bildet. Wie die von einem meiner Schüler, Hrn. Albert Gessler, angestellten Messungen ergaben, nimmt die Äquivalentleitfähigkeit dieser Lösungen mit sinkender Salzkonzentration sehr bedeutend ab; zugleich wird aber die Schmelze um so zäher, je mehr sich ihre Zusammensetzung der reinen Borsäure nähert. Da in zäherer Flüssigkeit die Ionen langsamer wandern, so muß die geringere Leitfähigkeit der schwächeren Lösungen zum Teil von der vermehrten Reibung herrühren; durch die veränderte Zähigkeit wird also eine etwaige Änderung des Dissoziationsgrades verschleiert.

Um diesen störenden Einfluß auszuschalten, mußte ich die Zähigkeit der Schmelzen messen. Durch die hohe Messungstemperatur (900°) wurde diese Aufgabe sehr erschwert. Ich löste sie auf folgende Weise: Ich ließ einen Platinkörper in der Schmelze um eine

---

[1]) Lorenz, Die Elektrolyse geschmolzener Salze, III. Teil, S. 311.

[2]) Es kommen nur Salze solcher Säuren in Betracht, die bei Glühhitze nicht flüchtig sind, also Phosphate, Borate, Silicate. Aus Chloriden treibt das geschmolzene B_2O_3 Chlor aus, aus Sulfaten entweicht allmählich Schwefelsäureanhydrid bezw. Schwefeldioxyd und Sauerstoff.

bestimmte Strecke niedersinken. Der Platinkörper hängt an einem langen, dünnen Draht und überträgt seine Bewegung auf ein feines Rädchen und einen Zeiger, der sich vor einer Teilung bewegt. Durch eine Wagschale mit Gegengewichten wird der Fall des Körpers nach Wunsch verzögert. Wie die Theorie und die experimentelle Prüfung ergibt, ist in zäheren Flüssigkeit das Produkt aus Fallzeit und Übergewicht direkt proportional der Zähigkeit. In einer Flüssigkeit, deren innere Reibung genau bekannt ist (Ricinusöl), wurde der Apparat geeicht. Die Ergebnisse der Zähigkeits- und Leitfähigkeitsmessungen sind in der folgenden Tabelle niedergelegt, in der p den Prozentgehalt der Schmelze an Natriummetaphosphat, η die Zähigkeit (in c-g-s-Einheiten) und $\varDelta$ die Äquivalentleitfähigkeit bei 900° bedeutet:

Tabelle.

p	100 %	50 %	5 %	0.5 %
η	1.5 »	4.5 »	47.3 »	110 »
$\varDelta$	49.5 »	16.4 »	1.55 »	0.67 »
$\eta \cdot \varDelta$	74.3 »	73.8 »	73.3 »	73.7 »

In der untersten Reihe der Tabelle ist das Produkt aus Äquivalentleitfähigkeit und Zähigkeit aufgeführt, das, wie man sieht, konstant ist. Die Leitfähigkeit ist also proportional der Zähigkeit. Die Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit mit der sinkenden Konzentration wird nur durch die zunehmende Zähigkeit der Lösung verursacht; auf gleiche Zähigkeit umgerechnet[1]) zeigt sich die Äquivalentleitfähigkeit unabhängig von der Konzentration.

Dieses überraschende Ergebnis erklären wir am einfachsten durch die Annahme, daß das geschmolzene Natriummetaphosphat vollständig dissoziiert ist; dann kann die Verdünnung durch Borsäure seine Spaltung natürlich nicht mehr vergrößern.

Was für Natriummetaphosphat gilt, mag für Chlorkalium, Chlornatrium und andere Salze, die aus einwertigen Ionen bestehen, ebenso gut gelten. Für diese Annahme spricht, daß bei allen diesen Salzen die Leitfähigkeit geradlinig mit der Temperatur zunimmt; dies deutet auf eine besonders einfache Konstitution der Schmelzen hin. Die Salze zweiwertiger Metalle, z. B. Chlorcalcium, zeigen im Gegenteil

[1]) Wie ich durch Untersuchungen in einem weiteren Temperaturbereiche feststellte, ist außerhalb des Erweichungsgebietes der Satz von Fousserau, daß die Leitfähigkeit umgekehrt proportional der Zähigkeit ist, für den vorliegenden Fall mit genügender Annäherung gültig.

eine Leitfähigkeitskurve, die zunächst stärker, später schwächer mit der Temperatur ansteigt und sich allmählich einer geraden Linie nähert. Hier kann man vermuten, daß beim Schmelzpunkte die Dissoziation noch nicht vollendet ist und erst mit steigender Temperatur sich das Salz gänzlich spaltet.

Eine sehr wertvolle Bestätigung dieser neuen Anschauung finde ich in einer bisher noch nicht veröffentlichten Arbeit von Lorenz und Rieder[1]) über Konzentrationsketten, bei denen Chlorsilber in dem leicht schmelzenden Gemisch von Lithiumchlorid und Kaliumchlorid gelöst wurde. »Es zeigte sich, daß man bei sehr sorgfältigem Fortschreiten auf die höheren Konzentrationen eine so weite Übereinstimmung mit der Formel von Nernst erhält, wie solche bei wäßrigen Lösungen in den Bereich der Unmöglichkeit gehörte. Eine ein- bis zweifachnormale, geschmolzene Lösung von Chlorsilber in Alkalichloriden müßte hiernach noch immer als vollständig dissoziiert gelten.«

Lorenz scheut sich aber, diesen logischen Schluß zu ziehen und sucht durch eine Rechnung, an deren Richtigkeit er selber berechtigte Zweifel hegt[2]), dieser Folgerung zu entrinnen. Nachdem ich auf ganz anderem Wege zum gleichen Ergebnis gekommen bin, glaube ich mit gutem Grunde die Behauptung aufzustellen: Geschmolzene, einwertige Salze sind vollständig dissoziiert. Damit hätte die große Frage nach dem Dissoziationsgrad geschmolzener Salze eine sehr einfache Lösung gefunden[3]).

Charlottenburg, Elektrochem. Laborat. d. Kgl. Techn. Hochsch. 9. Juni 1907.

---

[1]) Lorenz, a. a. O., S. 310.

[2]) Er muß annehmen, daß für die geschmolzenen starken Elektrolyte das Massenwirkungsgesetz gilt, dem sie sich in wäßriger Lösung bekanntlich nicht fügen.

[3]) Die vorliegenden Untersuchungen sind mit Hilfe von Geldmitteln ausgeführt worden, die mir vom Kuratorium der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie zur Verfügung gestellt wurden.

402. George Mc Phail Smith: Über Ammoniumamalgam.

(Eingegangen am 13. Mai 1907.)

Das Ammoniumamalgam ist, seitdem es im Jahre 1808 von Seebeck[1]) in Jena entdeckt wurde, Gegenstand vielfacher Untersuchungen[2]) geworden, und zwar gibt es noch zurzeit über seine Konstitution nicht weniger als drei verschiedene Ansichten. Le Blanc[3]), welcher das elektromotorische Verhalten des Amalgams studiert hat, verteidigt die alte Berzeliussche Ansicht, nach welcher die Substanz als eine Verbindung des Quecksilbers mit dem metallischen Radikal (NH_4) aufzufassen ist. Vor einiger Zeit aber hat Moissan[4]), von der Beobachtung ausgehend, daß Natriumhydrid enthaltendes Natriumamalgam unter Volumzunahme mit wäßrigem Ammoniak reagiert, während Natriumamalgam allein bei konstantem Volumen mit derselben Flüssigkeit fortwährend Wasserstoff entwickelt, den Schluß gezogen, daß die Substanz gar kein NH_4 enthält, sondern daß es vielmehr eine ammoniakalische Quecksilberwasserstoffverbindung darstellt. Endlich betrachten in allerneuester Zeit Rich und Travers[5]), infolge kryoskopischer Messungen, das Amalgam einfach als freies, in Quecksilber gelöstes »Ammonium« von der Formel NH_4.

Durch die Ergebnisse vorliegender Arbeit wird die Le Blancsche Ansicht vollständig bestätigt. Außerdem wird auch noch gezeigt, daß sowohl die Auffassung von Moissan, wie auch diejenige von Rich und Travers zu verwerfen sind.

Moissans Versuch wurde in modifizierter Form sowohl mit Natriumamalgam, wie auch mit Amalgamen von Kalium, Lithium, Barium, Strontium und Calcium wiederholt. Die Amalgame wurden unter Anwendung einer Quecksilberkathode elektrolytisch aus wäßrigen Lösungen der betreffenden Metallsalze dargestellt. Sie enthielten ungefähr 0.5 % K, resp. 0.5 % Na, 0.04 % Li, 0.35 % Ba, 1 % Sr und 0.03 % Ca. Von den Amalgamen wurde je 1 ccm in Ragensröhrchen mit 5 ccm gesättigter NH_4Cl-Lösung übergossen und die Mischungen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach einer Stunde hatte das Volumen des Kaliumamalgams 9 ccm erreicht; da

---

[1]) Ann. Chim. Phys. **66**, 191 [1808].

[2]) Davy, Phil. Trans. **1808**, 353; Weatherill, Sillimans Amer. Chem. Journ. [2] **40**, 160 [1864]; Landolt, Ann. d. Chem. (Suppl.) **6**, 346 [1868]; Coehn, Ztschr. für anorgan. Chem. **25**, 430 [1900]; derselbe, Ztschr. für physikal. Chem. **38**, 609 [1901] usw.

[3]) Ztschr. für physikal. Chem. **5**, 467 [1890].

[4]) Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 714 [1902].

[5]) Journ. Chem. Soc. (London) **89**, 872 [1906].

blieb es längere Zeit stehen. Das Natriumamalgam blähte sich plötzlich in weniger als 1 Minute zu etwa 20 ccm auf. Das Lithiumamalgam dehnte sich allmählich aus, bis sein Volumen ca. 3 ccm erreicht hatte; dies Volumen wurde nur deswegen nicht überschritten, weil sich vom Amalgam die sehr großen Gasblasen sehr rasch loslösten. Die Barium- resp. Calciumamalgame dehnten sich langsam zu Volumenmaxima von 2.5 ccm in $1\frac{1}{2}$ Stdn., resp. 2 ccm in $1\frac{1}{4}$ Stdn. aus. Das Strontiumamalgam aber blähte sich rasch zu 10 ccm in 5 Minuten auf. Dann ging es wieder verhältnismäßig schnell zusammen.

Nachdem also festgestellt war, daß mit NH_4Cl-Lösung sämtliche Amalgame imstande sind, Ammoniumamalgam (durch sein charakteristisches Aufblähen nachweisbar) zu geben, wurden nun die Versuche mit wäßrigem Ammoniak, das bekanntlich eine sehr niedrige ($NH_4^{\cdot}$)-Konzentration besitzt, wiederholt. Die Amalgame wurden wiederum in Reagensröhrchen in Portionen von je 1 ccm mit 5 ccm Ammoniakwasser (spez. Gewicht 0.90) übergossen und bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Um eine durch Absorption saurer Dämpfe verursachte NH_4-Salzbildung zu vermeiden, stöpselte man die Röhrchen lose und umgab sie außerdem noch mit größeren, umgekehrten Reagensröhrchen. Ohne diese Maßnahme fing das Natriumamalgam an, sich nach einigen Stunden auszudehnen. In der wäßrigen Ammoniaklösung blähte sich das Kaliumamalgam allmählich auf, bis es nach 24 Stunden ein Volumen von 4 ccm erreicht hatte; hier blieb das Volumen mehrere Tage konstant. Wasserstoff wurde fortwährend entwickelt, viel langsamer aber, als es mit Natriumamalgam der Fall war. Das Natriumamalgam entwickelte bei konstantem Volumen fortwährend Wasserstoff und zwar mit einer Geschwindigkeit angenähert derjenigen, welche das Amalgam mit reinem Wasser ergab. Das Lithiumamalgam erreichte ein Volumen von 3.5 ccm in 15 Minuten, dann ging es wieder sehr langsam zusammen. Die Barium-, resp. Calcium- und Strontiumamalgame dehnten sich langsam zu Maxima von 1.2 ccm in 25 Minuten, resp. 1.3 ccm in 1 Stunde und 1.4 ccm in $3\frac{1}{2}$ Stunden aus.

Obgleich sich das Natriumamalgam mit wäßrigem Ammoniak nicht aufblähte, taten es doch die anderen Amalgame, und selbst das Natriumamalgam blähte sich mit NH_4-Salzlösungen stark auf. Zudem konnte auch gezeigt werden, daß bei niedrigerer Temperatur $NH_4^{\cdot}$ des in der Lösung in geringer Konzentration vorhandenen Ammoniumhydroxyds imstande ist, auch das Natrium aus seinem Amalgam zu verdrängen. Von zwei Reagensröhrchen, je 1 ccm Natriumamalgam und 5 ccm Ammoniak enthaltend, wurde das eine bei Zimmertempe-

ratur stehen gelassen, während das zweite etwa 1 Stunde in einer Kältemischung (bei —3° bis —10°) aufbewahrt wurde. Das in dem ersten Röhrchen enthaltene Amalgam entwickelte wie vorher bei konstantem Volumen fortwährend Wasserstoff, während sich das in der Kältemischung stehende Almalgam allmählich ausdehnte, und zwar unter viel langsamerer Wasserstoffentwicklung. Wurde nun das Röhrchen auch der Kältemischung genommen und sich selbst überlassen, so zersetzte sich das schon gebildete Ammoniumamalgam schneller, und das Volumen wuchs, bis es in 1 Stunde 1.3—1.7 ccm erreicht hatte. Man ersieht also leicht, daß die in dieser Richtung von Moissan ausgeführten Versuche irrelevant sind; sie zeigen durchaus nicht, daß das Ammoniumamalgam eine NH_4 nicht enthaltende ammoniakalische Quecksilberwasserstoffverbindung ist.

Endlich wurde gesucht, einwandsfrei und ein für allemal zu beweisen, daß, entsprechend den Messungen von Le Blanc, das Ammoniumamalgam das alkalimetallanaloge, metallische NH_4-Radikal wirklich enthält. Die Versuche Coehns[1]) mit Ammoniumamalgam und Kupfer-, bezw. Cadmium- und Zinksalzlösungen würden in dieser Richtung völlig ausreichen, wenn nicht die Möglichkeit vorhanden wäre, daß das Zink usw. eigentlich durch von der Zersetzung des NH_4-Amalgams herrührenden nascierenden Wasserstoff und nicht direkt vom Ammoniumamalgam reduziert wurden. Coehn selber betrachtet diesen Einwand als beseitigt, doch hat er die Tatsache vernachlässigt, daß nach Le Blanc[2]) atomistischer Wasserstoff, namentlich bei Gegenwart von Quecksilber, imstande ist, Zink aus Zinkchloridlösung zu reduzieren. Le Blanc hat aber auch zu gleicher Zeit gezeigt, daß Barium, Kalium usw. in dieser Weise nicht reduziert werden. Wenn also gefunden wäre, daß Ammoniumamalgam Barium resp. Kalium in ihren Salzlösungen zu reduzieren imstande ist, so könnte dieser Ersatz nichts anderes sein, als ein Austausch zwischen dem NH_4-Radikal des Amalgams und Barium- resp. Kaliumionen der Salzlösung.

Es ist nun gefunden worden[3]), daß in Form ihrer Amalgame die Alkali- sowie die Erdalkalimetalle gegenseitig ersetzbar sind; in dem Fall, daß das Ammoniumamalgam ein wahres Analogon des Kaliumamalgams ist, so sollte es auch dieses Charakteristikum besitzen. Das ist auch tatsächlich der Fall: Ammoniumamalgam wurde aus einer

[1]) Ztschr. für anorgan. Chem. **25**, 430 [1900].

[2]) Ztschr. für physikal. Chem. **5**, 476 f. [1890].

[3]) Smith, Journ. Physical. Chem. **8**, 212 [1904]; **9**, 13 [1905]; Amer. Chem. Journ. **37**, 506 [1907].

Auflösung von 25 g reinem Ammoniumcarbonat in 50 ccm Wasser, mit 2 kg Quecksilber als Kathode, elektrolytisch bei —3° bis 0° dargestellt. Die Anode stellte ein horizontaldisponiertes Platinblech dar. Die Elektrolyse wurde 5 Minuten lang, unter Anwendung eines Stromes von 7 Volt und 2.3—2.5 Amp. (äquivalent ca. 0.12 g $NH_4^{\cdot}$) und unter zeitweiligem Umrühren der Kathode, fortgesetzt. Nachher wurde das Amalgam einmal schnell durch Dekantation mit Eiswasser gewaschen, und dann wurde es durch eine Serie von fünf Bechergläsern, je 100 ccm Eiswasser und zerstoßenes Eis enthaltend, rasch gegossen; das Waschwasser wurde jedesmal dekantiert. Das Amalgam wurde nun sogleich, in Portionen von ca. 500 g, in vier auf —1° vorher abgekühlte Lösungen gegossen. Diese waren 1. 50 ccm gesättigter KCl-Lösung; 2. eine Auflösung von 25 g KOH in 50 ccm Wasser; 3. 50 ccm gesättigte $BaCl_2$-Lösung und 4. 50 ccm gesättigte $Ba(OH)_2$-Lösung. Nachdem die Mischungen 30 resp. 45, 60 und 75 Minuten sich selbst überlassen worden waren, wurden die Amalgame wie oben angegeben mit Eiswasser gewaschen. Dann wurden sie mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Hierbei fand eine lebhafte Wasserstoffentwicklung statt. In den sauren Extrakten, die auch noch Ammonium enthielten, wurden Kalium resp. Barium bestimmt. Die Ergebnisse waren folgende:

1. K_2PtCl_6 = 0.0192 g (äquivalent 0.0014 g NH_4);
2. K_2PtCl_6 = 0.0445 » (» 0.0033 » »);
3. $BaSO_4$ = 0.0348 » (» 0.0054 » »);
4. $BaSO_4$ = 0.0090 » (» 0.0014 » »).

Die vorangehenden Versuche deuten klar auf die metallische Natur des NH_4-Radikals des Ammoniumamalgams hin; es verhält sich in dieser Hinsicht vollkommen analog dem Kalium des Kaliumamalgams. Es bleibt nur noch zu zeigen, daß kein Grund vorliegt, das Ammoniumamalgam als eine einfache Auflösung des freien NH_4 in Quecksilber zu betrachten. Diesen Schluß glauben nämlich Rich und Travers[1]) auf Grund kryoskopischer Messungen mit Ammoniumamalgam ziehen zu dürfen. Vielmehr aber deutet alles darauf hin, daß das Amalgam wirklich eine in überschüssigem Quecksilber gelöste Verbindung des Radikals NH_4 mit Quecksilber ist.

In kryoskopischen Messungen hängt nämlich die Schmelzpunktserniedrigung von der in einer bestimmten Menge des Lösungsmittels vorhandenen Anzahl Molekeln der gelösten Substanzen ab; diese Anzahl würde praktisch dieselbe bleiben, ob sich in einer bestimmten, sehr großen Menge Quecksilber eine bestimmte, relativ sehr viel kleinere Menge NH_4, entweder in Form des freien NH_4 oder in Form

---

[1]) loc. cit.

einer nur ein NH_4-Radikal im Molekül enthaltenden Verbindung auflöste. Daß das hier auch wirklich der Fall ist, ersieht man leicht aus folgender aus den Ergebnissen von Rich und Travers für $NH_4.Hg_{12}$ berechneten Tabelle:

g NH_4 in 100 g m	g NH_4Hg_{12} in 100 g Hg m_1	Moleküle NH_4 in 100 Atomen Hg n	Moleküle NH_4Hg_{12} in 100 Atomen Hg n_1	 t_1-t_2	Mol.-Gew. NH_4 $\frac{425.m}{t_1-t_2}$	Mol.-Gew. NH_4Hg_{12} $\frac{425.m_1}{t_1-t_2}$
0.084	12.653	0.9297	1.0463	2.20°	16.23	2444
0.057	8.253	0.6309	0.6826	6.21°	3.90	565
0.415	123.74	4.593	10.648	5.42°	32.54	9703
0.079	11.811	0.8744	0.9768	1.41°	23.81	3560
0.027	3.7443	0.2988	0.3097	0.61°	18.81	2609
0.0094	1.2738	0.1040	0.1054	0.22°	18.16	2461
0.0117	1.5904	0.1295	0.1315	0.27°	18.42	2503

Mit nur einer Ausnahme, wo die Lösung schon ziemlich konzentriert war, ist also n praktisch gleich n_1. Diese Tatsache ist Rich und Travers völlig entgangen; ihre Ergebnisse zeigen nur, daß dem Amalgam die allgemeine Formel NH_4Hg_m zukommt; die Größe von m kann auf diese Weise nicht bestimmt werden, und es liegt kein Grund vor, zu schließen, daß m = o ist. Im Gegenteil. Das Mißlingen der Versuche von Moissan[1]) resp. Ruff[2]), welche beide freies NH_4 bei sehr niedrigen Temperaturen zu isolieren suchten, spricht stark gegen diese Auffassung. Überdies ist noch gezeigt worden[3]), daß sich Kalium, Natrium und Lithium, resp. Barium, Strontium und Calcium in Quecksilber, auch in sehr verdünnten Lösungen, in Form von Verbindungen der allgemeinen Formel $MeHg_m$, die nur ein Atom des amalgamierten Metalls im Molekül enthalten, auflösen. Ammoniumamalgam ist diesen Amalgamen analog, und man darf wohl den Schluß ziehen, daß das Ammoniumamalgam auch eine in Quecksilber gelöste Verbindung der Formel $MeHg_m$ ist.

Die in Quecksilber gelöste Verbindung $(NH_4)Hg_m$ ist aber sehr unbeständig; bei 0° zersetzt sie sich langsam, schneller bei Zimmer-

[1]) Compt. rend. **133**, 713, 715, 771 [1901]. Moissan arbeitete in Lösungen von verflüssigtem Ammoniak bei Temperaturen gegen — 100°. Es spielten sich u. a. folgende Reaktionen ab: $NH_4Cl + NH_3Li = LiCl + NH_3 + (NH_3 + H)$; $2\,NH_3Li + H_2S = Li_2S + 2\,NH_3 + H_2$.

[2]) Diese Berichte **34**, 2604 [1901]; Ruff arbeitete bei — 95° und bei Drucken von etwa 60 Atm.

[3]) Amer. Chem. Journ. **36**, 124 [1906]; **37**, 506 [1907].

temperatur, in Wasserstoff, Ammoniak und Quecksilber. Die Gase werden von der Masse zurückgehalten und verursachen das charakteristische Aufblähen, das aber nicht eine Eigenschaft der ursprünglichen Verbindung, sondern nur ein zufälliges Phänomen seiner Zersetzung ist.

Anhang.

Dank der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Dr. P. Jacobson bin ich auf eine in allerletzter Zeit veröffentlichte Mitteilung von Moissan[1]) aufmerksam geworden. Moissan elektrolysierte nämlich, bei —30°, unter Anwendung von Platinelektroden, eine Auflösung von 3 g NH_4J und 0.5 g HgJ_2 in 20 g Wasser. Bei einer Spannung von 110 Volt und bei 2.5 Amp. Stromstärke schied sich an der Kathode ein blauer Körper aus, der sich sofort zersetzte, sobald man den Strom unterbrach, unter Wasserstoffentwicklung und Freiwerden einer grauen Quecksilberwolke. Tauchte man aber den zersetzlichen blauen Körper in Quecksilber, ohne den Strom zu unterbrechen, so löste er sich unter Aufblähen auf, und die so erhaltene Lösung zeigte sämtliche Eigenschaften des gewöhnlichen Ammoniumamalgams.

Unter Anwendung einer Kathode aus Platindraht, die eben nur in die Lösung eintauchte, und mit einem Strome von 6 Volt und 0.3 Amp. ist der Versuch bei Zimmertemperatur vom Verfasser wiederholt worden. Unter diesen Bedingungen scheidet sich beim Stromdurchgang nach kurzer Zeit an der Kathode ein bläulichgrauer, poröser Körper aus, der sich unter schneller Wasserstoffentwicklung plötzlich zusammenzieht, sobald man den Strom unterbricht. Läßt man aber den Strom einige Minuten durchgehen, so zieht sich zwar der Körper bei Stromunterbrechung plötzlich zusammen, doch enthält das zurückbleibende Quecksilber noch Ammonium, wie aus der fortwährenden, langsamen Wasserstoffentwicklung leicht zu erkennen ist. Wendet man, anstatt obiger Lösung, eine solche von 3.4 g KJ und 0.3 g HgJ_2 in 20 ccm Wasser an, so entwickelt sich zunächst an der Kathode lebhaft Wasserstoff; nach einiger Zeit aber nimmt die Gasentwicklung ab, unter Ausscheidung von Krystallnädelchen des Kaliumamalgams an der Kathode. Der Vorgang ist also folgender: Beim Stromdurchgang scheidet sich an der Anode Jod, an der Kathode Kalium resp. Ammonium ab. Als sekundäre Reaktion zersetzt das frei werdende Alkalimetall das um die Kathode vorhandene Wasser, resp. das Salz Me_2HgJ_4, unter Wasserstoffentwicklung resp. Ausschei-

[1]) Compt. rend. **144**, 790 [1907].

dung von Quecksilber. Sobald genügend Quecksilber vorhanden ist, besteht die Kathode aus diesem, und Amalgambildung findet statt.

Diese Ergebnisse sind in vollem Einklang mit den Ergebnissen und Schlüssen der vorangehenden Abhandlung.

Urbana, Illinois, Mai 1907.

---

403. Rudolf Schenck und W. Rassbach: Über die chemischen Gleichgewichte bei der Reaktion zwischen Bleisulfid und seinen Oxydationsprodukten. II.

[Mitteilung a. d. Physikal.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 10. Juni 1907.)

In dem letzten Heft der »Metallurgie« findet sich eine kleine Untersuchung von Doeltz und Mostowitsch[1]) über den Schmelzpunkt des Bleioxyds. Nach ihren Versuchen schmilzt die reine Bleiglätte bei 906°. Diese Feststellung veranlaßt uns, die Deutung, welche wir einigen unserer Ergebnisse bei der Untersuchung über die Bleiröstreaktion gegeben haben[2]), zu modifizieren und unsere Angaben in einigen Punkten zu ergänzen.

Es handelt sich um das System PbS, PbO, Pb, SO_2. Erhitzt man ein Gemisch von Bleisulfid mit Bleioxyd und etwas Metall auf Temperaturen zwischen 700° und 850°, so bekommt man eine Entwicklung von Schwefeldioxyd, welche Halt macht, wenn ein bestimmter, von der Temperatur abhängiger Druck dieses Gases erreicht ist. Stellt man die Abhängigkeit dieser Drucke von der Temperatur graphisch dar, so erhält man eine Kurve, welche das Feld IIb (vergl. Fig. 2 genannter Abhandlung) rechts begrenzt. Versucht man, diese Kurve von der anderen Seite her zu erreichen, indem man Schwefeldioxyd unter einem kleinen Überdruck auf die festen Produkte bei den gleichen Temperaturen einwirken läßt, so findet zwar kräftige Absorption des Gases statt, aber die Reaktion macht bei einem Druck Halt, welcher höher liegt als der bei der Reaktion im umgekehrten Sinn erhaltene. Stellt man auch diese Tensionen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dar, so erhält man eine zweite Kurve, welche das Feld IIb auf der linken Seite begrenzt.

Diese beschränkte Umkehrbarkeit der Reaktion

$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2$$

hatten wir darauf zurückgeführt, daß unter den Versuchsbedingungen die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf das metallische Blei nicht

---

[1]) Metallurgie **4**, 289 [1907]. [2]) Diese Berichte **40**, 2185 [1907].

reines Bleioxyd neben Sulfid, sondern eine flüssige Lösung von Bleisulfat in Bleioxyd geliefert hat. Daß Bleisulfat mit Bleioxyd leichtflüssige und leichtschmelzende Mischungen gibt, ist schon vor sehr langer Zeit von Berthier[1]) beobachtet worden. Unsere Vermutung wurde dadurch bestätigt, daß es uns gelang, in dem Bodenkörper tatsächlich Sulfat nachzuweisen.

Die rechte Grenzkurve für das Feld IIb haben wir als die den univarianten Gleichgewichten zwischen reinem — und wie wir jetzt nach Doeltz und Mostowitsch annehmen müssen — festem Bleioxyd, Bleisulfid, metallischem Blei und Schwefeldioxyd zugehörige angesprochen, während wir die linke als die entsprechende Kurve für eine mit Sulfat gesättigte Lösung von Sulfat in Bleioxyd angesehen haben.

Die letztere Annahme aber dürfte zu korrigieren sein und zwar dahin, daß es sich um eine Sulfat-Oxydlösung handelt, welche nicht an Sulfat, sondern an Oxyd gesättigt ist, welche mit festem Oxyd im Gleichgewicht steht. Für diese Auffassung spricht der Umstand, daß die Menge des absorbierten Schwefeldioxyds zur Menge des Bleioxyds bei unseren Versuchen stets klein gewesen ist — es können also nur relativ kleine Mengen von Sulfat gebildet sein, welche sicher nicht ausreichen, um das Oxyd mit Sulfat zu sättigen — um so mehr als bereits sehr kleine Mengen von Bleioxyd, nach Berthier, ausreichen, um das Sulfat zu verflüssigen, daß also die Löslichkeit sehr groß ist.

Diese Gleichgewichte scheinen, wie sich auch aus Fig. 5 erkennen läßt, in Gegenwart überschüssigen Bleis und Sulfids recht beständig zu sein — es dauert jedenfalls sehr lange, bis das gelöste Sulfat sich nach den Gleichungen

$$PbS + 3PbSO_4 = 4PbO + 4SO_2$$

und

$$3PbS + SO_2 = PbS + 2PbO$$

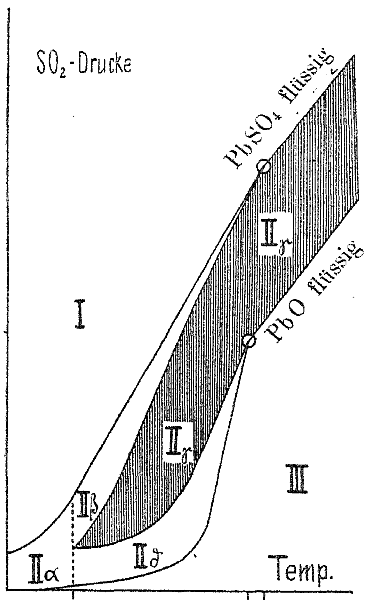
umgesetzt hat. Die Gegenwart überschüssigen Bleioxyds vermag natürlich die Einstellung dieser Gleichgewichte nicht zu hindern.

Es tritt uns nun die weitere Frage entgegen, ob nicht auch Gleichgewichte an mit Sulfat gesättigten Lösungen der Beobachtung zugänglich sind. In der Tat scheinen solche bei den der Figur 5 zugrunde liegenden Versuchen — Erhitzen von wenig Bleisulfat mit Sulfid und viel metallischem Blei — aufgetreten zu sein. Es sind wenigstens nach Durchschreiten des Maximums, dicht unterhalb desselben, bei beiden Kurven übereinstimmend Einbuchtungen beobachtet

[1]) Ann. Chim. Phys. **43**, 285 [1830].

worden, die man vielleicht diesen an Sulfat gesättigten Lösungen zuordnen darf.

Die Temperatur-Tensionskurve für diese Gleichgewichte ist natürlich ebenso wie die für die oxydgesättigten Lösungen möglichen nur oberhalb des eutektischen Punktes der Sulfat-Oxydmischung existenzfähig. Sie nähert sich mit steigender Temperatur derjenigen für das reine Sulfat, um im Schmelzpunkt[1]) desselben, bei 937° mit ihr zusammenzufallen. Auch die linke Begrenzungskurve des Feldes IIb der Figur 5 unserer ersten Abhandlung nähert sich allmählich der rechten und kommt mit dieser im Schmelzpunkt des Bleioxyds, also bei 906°, zusammen. Andererseits treffen die beiden Kurven für die gesättigten Lösungen einander im eutektischen Punkte.



Auf Grund dieser Überlegungen läßt sich jetzt schematisch das Gesamtdiagramm für alle Reaktionen zwischen Sulfid, Sulfat, Oxyd, Metall und Schwefeldioxyd aufzeichnen; wir wollen dabei zunächst annehmen, daß das System $PbO.PbSO_4$ ein ganz normales Schmelzdiagramm besitzt, was allerdings noch einer näheren Prüfung bedarf.

In dem Gesamtdiagramm (siehe obenstehende Figur) sind die folgenden vier Gleichgewichtskurven vorhanden, welche den folgenden Gleichgewichten entsprechen (Zählung von links nach rechts):

1. $PbS + PbSO_4 \rightleftharpoons 2Pb + 2SO_2$
2. $PbS + PbSO_4, PbO \rightleftharpoons Pb + 2SO_2$ (gesättigt an $PbSO_4$)
3. $PbS + PbSO_4, PbO \rightleftharpoons 2Pb + 2SO_2$ (gesättigt an PbO)
4. $PbS + 2PbO \rightleftharpoons 3Pb + SO_2$.

Außerdem bestehen labile Gleichgewichte innerhalb des ganzen Feldes IIγ zwischen Metall, Sulfid, flüssigen, ungesättigten Oxyd-Sul-

[1]) Ramsay und Eumorfopoulos, Phil. Mag. **41**, 360 [1896].

fatlösungen und Schwefeldioxyd. (Das Feld ist in der Zeichnung schraffiert.) In allen übrigen Feldern bestehen Gleichgewichte nicht, sondern es findet in ihnen Reaktion statt. In ihnen können nur die folgenden Stoffe bezw. Systeme neben einander bestehen, ohne zu reagieren:

Feld I : PbS, $PbSO_4$, SO_2
» IIα: PbS, PbO (fest) SO_2
» IIβ: PbS, PbO (mit $PbSO_4$ gesättigt), SO_2
» IIδ: PbS, PbO (fest), SO_2
» IIγ: PbS, $PbO.PbSO_4$ (an PbO gesättigt), SO_2
» III: PbS, Pb, SO_2.

Wichtig für die ganze Frage ist die Kenntnis des Schmelzdiagrammes für das System $PbSO_4.PbO$. Wir hoffen, dasselbe demnächst aufnehmen zu können. Die Lage des eutektischen Punktes in der schematischen Zeichnung ist nur eine willkürlich angenommene.

---

404. H. Ley und F. Müller: Über zwei neue Klassen Metallsalze bildender Imidbasen. Beitrag zur Theorie der inneren Metallkomplexsalze.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 3. Juni 1907; mitget. in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

1. Kürzlich wurde darauf hingewiesen[1]), daß hinsichtlich der Fähigkeit zur Bildung äußerst wenig dissoziierter und abnorm farbiger Schwermetallsalze ein bemerkenswerter Parallelismus besteht zwischen gewissen ausgesprochen basischen Acylhydroxylaminen, z. B. den Oxyamidinen (I), und den Biguaniden (II), die, wie durch die eingehenden Arbeiten von Rathke[2]), Emich[3]) u. a. seit langem bekannt ist, als sehr starke Basen dennoch befähigt sind, äußerst beständige Schwer-

R.C:N.R	NH_2.C:N.R	R.C:O
I. N.O.Me	II. N.Me	III. N.Me,
R_1	NH_2.C:N.R	R.C:O

metallsalze zu bilden, denen, wie den Salzen der früher beschriebenen Acylhydroxylamine, die normale Form $MeAc_2$ (Me = Cu.Co.Ni etc., Ac = Anion der Biguanide) zukommt, und unter denen die roten Cuprisalze am besten charakterisiert sind.

---

[1]) Diese Berichte **40** [1907]. [2]) Diese Berichte **12**, 777 [1879].
[3]) Wiener Monatsh. **12**, 17.

Ein Vergleich der Biguanide II mit den Säureimiden III in denen die einfachen und doppelten Bindungen in gleicher Weise um die mittlere Imidgruppe angeordnet sind, macht es sehr wahrscheinlich, daß in den Metallsalzen beider Verbindungsklassen das Metall an Stelle des Wasserstoffatoms der zentralen Imidgruppe steht, wie in Formel II ausgedrückt ist und wofür später auch ein weiterer direkter Beweis erbracht werden soll.

Wir haben nun zunächst die Frage beantwortet, welche Gruppen im Molekül des Biguanids und seiner Derivate notwendig sind, um dem zentralen Wasserstoffatom der Imidgruppe die Fähigkeit der Substituierbarkeit durch gewisse Metallatome zu verleihen. Wie wir fanden, lassen sich sowohl eine als auch beide Aminogruppen des Biguanids durch eingliedrig-neutrale Radikale, z. B. Phenylgruppen, ersetzen, ohne daß das zentrale Wasserstoffatom seiner Substituierbarkeit durch Schwermetalle verlustig geht. Die in Betracht kommenden Verbindungen leiten sich von zwei neuen Verbindungsklassen ab, nämlich vom

$$\begin{array}{lccccc} & \text{Guanylformamidid:} & & & \text{Biformamidid:} \\ & (2)\ H.C{:}NH\ (1) & & & (2)\ H.C{:}NH\ (1) \\ \text{IV.} & \quad\dot{N}H\ (3) & \text{und} & \text{V.} & \quad\dot{N}H\ (3) \\ & (4)\ NH_2.\dot{C}{:}NH\ (5) & & & (4)\ H.\dot{C}{:}NH\ (5) \end{array}$$

und sind als 2.4.5-Triphenyl-guanylamidid und 2.4.5-Triphenyl-biamidid zu bezeichnen; wobei das aus den Formeln IV und V wohl ohne weiteres verständliche Orientierungsschema zu Grunde gelegt worden ist.

Beide Verbindungen sind ausgesprochene Basen, die in wäßriger Lösung nicht hydrolysierte Chlorhydrate liefern und dabei die Fähigkeit besitzen, äußerst wenig dissoziierte und beständige Schwermetallsalze von abnormer Farbe zu bilden.

Die Kobaltosalze beider Imidbasen sind intensiv gelb und in organischen Medien wie Chloroform leicht löslich; es soll bemerkt werden, daß auch das Kobaltsalz des Biguanides von ähnlicher Farbe ist. Die ebenfalls sehr charakteristischen Nickelsalze sind gelblich.

Das Kupfersalz der ersten Base ist merkwürdiger Weise fast farblos, während das Salz der Biformamididbase von brauner Farbe ist.

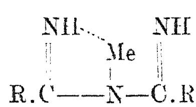
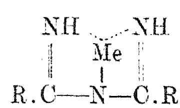
Sämtliche Salze sind äußerst beständig und vertragen z. B. Erwärmen mit Natron; durch Säuren werden sie verhältnismäßig leicht zersetzt, wodurch sie sich von den Metallverbindungen der Biguanidbasen unterscheiden, die bekanntlich mit Säuren beständige Salze bilden.

Somit stellen sich die Biformamidide und Guanylformamidide als eigenartige amphotere Elektrolyte dar, bei denen vornehmlich die

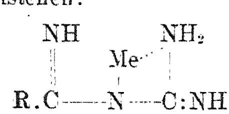
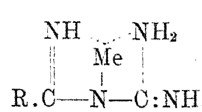
Basisnatur ausgebildet, die Säurefunktion aber im Vergleich zu jener außerordentlich schwach ist; denn wie vorläufige Versuche ersehen ließen, sind die Alkalisalze dieser Imidbasen, wenn überhaupt darstellbar, in wäßriger Lösung jedenfalls so gut wie vollständig hydrolytisch gespalten.

2. Die überraschenden Eigenschaften der Schwermetallsalze dieser Imidbasen werden erklärlich, wenn man berücksichtigt, daß bestimmte im Anion d. h. Säurereste des Metallsalzes vorhandene Radikale, z. B. Amid- und höchstwahrscheinlich auch Hydroxyl- und ähnliche Gruppen, auf das Metallatom einen ähnlichen Einfluß ausüben können wie bei eigentlichen Komplexsalzen die für sich existenzfähigen Ammoniak-, Wasser- etc. Moleküle, und daß jene Metallsalze dadurch den Charakter undissoziierter Komplexsalze erlangen. Derartige »innere Metallkomplexsalze« liegen auch in den Metallverbindungen der beiden Imidbasen vor, deren Kenntnis diese Arbeit vermittelt hat. Die zwei- resp. einwertigen Gruppen (:NH)(:N.R) resp. (NH.R)(NH_2) üben auf das an Stickstoff gebundene Metall noch eine gewisse Anziehung aus, die man durch die Theorie der Nebenvalenzen im Sinne Werners plausibel machen kann.

Für die Biformamididmetallbase würden somit u. a. folgende Formeln in Betracht kommen:

Bei den Guanylformamididsalzen werden sowohl die (:NH—) resp. (:N.R—) als auch die (NH_2—) resp. (NH.R—) Gruppen einen Einfluß auf das Metall ausüben, der für die beiden Gruppen höchst wahrscheinlich verschieden ist, eine Annahme die, wie wir zeigen werden, auch der experimentellen Prüfung unterzogen werden kann. Wenn wir vorläufig von der Diskussion sämtlicher Möglichkeiten absehen, so können wir für die Metallsalze der Guanylformamididreihe u. a. folgende Formeln aufstellen:

Durch diese Formeln soll zunächst die Beständigkeit d. h. die geringe Metallionenkonzentration in der Lösung dieser »Salze« plausibel gemacht werden; ferner, falls man sich der früher für andere innere Metallkomplexsalze, z. B. die Kupfersalze der α- und β-Aminosäuren, aufgestellten Formeln erinnert, auch die abnorme Lichtabsorption, die den Lösungen aller dieser Salze eigen ist.

Schließlich sind ähnliche Formeln auch für die Biguanidmetallverbindungen aufzustellen, u. a. z. B.:

$$\begin{array}{c} NH:C—NH_2 \\ N.Me \\ NH:C—NH_2 \end{array}$$

oder eine analoge Formel, in der auch die Wirkungen der (:NH-) Gruppen auf das Metallatom durch entsprechende Nebenvalenzen zum Ausdruck gebracht sind. Durch die Gegenwart der beiden NH_2- resp. NH.R-Gruppen in den Biguanidsalzen, die höchst wahrscheinlich in beträchtlich festerer Bindung mit dem Metallatom sind als die (:NH-) resp. (:N.R-) Gruppen wird auch die schon erwähnte wesentlich größere Beständigkeit der Biguanidmetallsalze im Gegensatz zu den Guanylformamidid- und Biformamididsalzen erklärlich. Mit einem weiteren Studium dieser eigenartigen Salze in physikochemischer Richtung sind wir beschäftigt, und bis zum Abschluß dieser Untersuchungen sollen auch die weiteren Spekulationen über die Konstitution dieser »Salze« verschoben werden, im besonderen auch die Frage, ob etwa die von Werner[1]) und Pfeiffer[2]), sowie besonders von Tschugaeff[3]) befürwortete Annahme einer ringförmigen Struktur im Falle dieses inneren Metallkomplexsalzes diskutabel ist.

3. Was die Synthese der neuen Imidbasen betrifft, so entstehen diese nach zwei sehr allgemeiner Anwendung fähigen Methoden, nämlich:

1. Durch Kondensation von Carbodiphenylimid mit Benzamidin:

$$C_6H_5.N:C:N.C_6H_5 + NH_2.C(C_6H_5)(:NH) \\ = C_6H_5.NH.C(:N.C_6H_5).NH.C(C_6H_5)(:NH).$$

2. Durch Einwirkung von Benzanilid-imidchlorid auf Benzamidin:

$$C_6H_5.CCl(:N.C_6H_5) + NH_2.C(C_6H_5)(:NH) \\ = C_6H_5.C(:N.C_6H_5).NH.C(C_6H_5)(:NH) + HCl.$$

Bei der ersten Reaktion entsteht unter Umständen noch ein Nebenprodukt durch Zusammentritt von zwei Molekülen Carbodiphenylimid und einem Molekül Benzamidin, dessen noch nicht klargestellte Konstitution im experimentellen Teil kurz erörtert werden soll.

Daß in der Tat Verbindungen mit der Atomgruppierung C.NH.C vorliegen, wird schon in Analogie mit anderen ähnlichen Reaktionen sehr wahrscheinlich. Für die Guanylformamididbase wurde die angenommene Konstitution direkt bewiesen durch eine Abbaureaktion:

[1]) Diese Berichte **40**, 61 [1907]. [2]) Diese Berichte **36**, 1065 [1903].
[3]) Diese Berichte **39**, 3197 [1906].

beim Behandeln mit alkoholischem Kali spaltet sich nämlich die Imidbase primär in Diphenylguanidin und Benzonitril im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5.C(:NH).NH.C(:N.C_6H_5)(NH.C_6H_5)$$
$$= C_6H_5.CN + NH_2.C(:N.C_6H_5).NH.C_6H_5.$$

Für die angenommene Konstitutionsformel spricht ferner die Tatsache, daß sich die Base beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid unter Verlust von zwei Molekülen Wasser in eine Verbindung überführen läßt, die wahrscheinlich auf Grund ihrer auffallenden Beständigkeit von einem *symm.* Dihydrotriazin, $\begin{array}{l}CH-N-CH\\ \vdots \qquad\quad \vdots\\ N-CH_2-NH\end{array}$, von beistehender Konstitution abzuleiten ist. Die Entstehung ist wahrscheinlich folgendermaßen zu formulieren:

$$\begin{array}{l}C_6H_5.C-NH_2\\ \qquad\;\; \vdots\\ \qquad\;\; N \quad CO.CH_3 \\ \qquad\;\; \vdots \\ C_6H_5.N:C-N.C_6H_5\end{array} - H_2O = \begin{array}{l}C_6H_5.C-N\\ \qquad\;\; \vdots \quad \vdots\\ \qquad\;\; N \quad C.CH_3\\ \qquad\;\; \vdots \quad \vdots\\ C_6H_5.N:C-N.C_6H_5\end{array},$$

wobei die Imidbase in der tautomeren Form reagiert[1]).

Die Verbindung ist auffallenderweise intensiv gelb und besitzt ebenfalls basische Eigenschaften. Obige Reaktion, die noch genauer studiert werden soll, hat ihr Analogon in der Bildung von Triazinderivaten aus Biguaniden und Fettsäuren[2]).

Eine andere Methode zur Darstellung substituierter Biformamidide wurde in der Reaktion zwischen substituierten Iminoäthern

$$R.C(:N.R')(OC_2H_5)$$

und Amidinen gefunden; wir gedenken darüber in Kürze zu berichten.

Experimentelles.

2.4.5-Triphenyl-guanylamidid, $\begin{array}{l}C_6H_5.C{=}NH\\ \qquad\quad\;\; NH\\ C_6H_5.NH.C{=}N.C_6H_5\end{array}$.

Das verwendete Carbodiphenylimid wurde kurz vor dem Gebrauch im Vakuum destilliert, das freie Benzamidin aus dem käuflichen Chlorhydrat durch Behandeln mit konzentrierter Natronlauge und Aufnehmen in Äther hergestellt. Eine ätherische Lösung von 1 Mol. Benzamidin, die mit Natriumsulfat scharf getrocknet war, wurde mit

---

[1]) Die Diskussion über die Tautomerieverhältnisse der Guanylamidide und Biamidide soll bis auf später verschoben werden.

[2]) Nencki, diese Berichte 9 [1876]. Bamberger und Dieckmann, ebenda 25, 525 [1892].

1 Mol. Carbodiphenylimid versetzt, worauf sich die Flüssigkeit erwärmte und alsbald eine gelbliche Farbe annahm. Nach eintägigem Stehen schieden sich aus der Lösung feine, gelbliche Nadeln ab, die zum größten Teile aus dem erwarteten Reaktionsprodukt bestehen, dem geringe Mengen des intensiv gelben Nebenprodukts beigemengt sind, von dem noch weiter unten die Rede sein wird. Zur Reinigung und Trennung wird das Rohprodukt wiederholt aus Alkohol umkrystalllisiert, in dem die gelbe Verbindung schwerer löslich ist.

0.1645 g Sbst.: 0.4623 g CO_2, 0.0825 g H_2O. — 0.1720 g Sbst.: 27.75 ccm N (22.5°, 743.5 mm).

$C_{20}H_{18}N_4$. Ber. C 76.43, H 5.73, N 17.84.
Gef. » 76.64, » 5.61, » 17.81.

Die Base bildet schwach gelbliche Nadeln, die bei 142° schmelzen und sich in Alkohol, Chloroform und Benzol zu auffallend stark gelben Lösungen lösen. Die alkoholisch wäßrige Lösung reagiert schwach alkalisch. Die Molekulargröße wurde in Benzol obiger Formel entsprechend gefunden.

Lösungsmittel:	13.50 g Benzol.		
Substanz:	0.2559	0.4861.	
Siedeerhöhung:	0.170	0.305.	
Mol.-Gew. gef.:	301	318.	Mol.-Gew. ber. 314.

Chlorhydrat. Wird die gelbe alkoholische Lösung der Base mit überschüssiger Salzsäure versetzt, so entfärbt sich die Lösung momentan und scheidet Krystalle des Chlorhydrats aus.

0.2245 g Sbst.: 0.0915 g AgCl.

$C_{20}H_{19}N_4Cl$. Ber. Cl 10.14. Gef. Cl 10.08.

Das Salz bildet weiße, feine Nadeln, die bei 252° unter Zersetzung schmelzen und löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. Die Lösungen reagieren neutral. Das Sulfat der Base scheidet sich aus der alkoholischen Lösung derselben beim Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure in Form farbloser, langer Nadeln ab.

Schwermetallsalze. Diese zum Teil äußerst charakteristischen Verbindungen entstehen durch Einwirkung der Metallacetate auf die freien Imidbasen. Das Kobaltsalz wird durch Versetzen einer alkoholischen Lösung der Base mit der äquivalenten Menge einer wäßrigen Lösung von Kobaltacetat in der Kälte dargestellt. In der Wärme bildet sich Kobaltohydroxyd oder ein mit diesem verunreinigtes Salz. Die Lösungen färben sich zunächst tiefrot und scheiden nach kurzer Zeit eine gelbe Krystallmasse ab, die, mit Alkohol gewaschen, rein ist.

0.5280 g Sbst.: 0.0472 g Co. — 0.3620 g Sbst.: 0.0295 g Co.

$C_{40}H_{34}N_8Co$. Ber. Co 8.61. Gef. Co 8.94, 8.15.

Das tiefgelbe Salz löst sich leicht in Chloroform mit rotbrauner Farbe, weniger in Benzol, kaum in Alkohol. Beim Erwärmen des

in Alkohol suspendierten Salzes mit verdünnter Salzsäure bildet sich eine rote Lösung und gleichzeitig scheiden sich Krystalle des Chlorhydrates der Base aus.

Kupfersalz. Das unter gleichen Bedingungen wie das vorige Salz dargestellte Cuprisalz fiel in Form von gelb-grauen, fast weißen, nadelförmigen Krystallen aus, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Chloroform, Benzol und Essigäther nur sehr wenig löslich sind.

0.3544 g Sbst.: 0.0437 g Cu_2S. — 0.4921 g Sbst.: 0.0572 g Cu_2S.

$C_{40}H_{34}N_8Cu$. Ber. Cu 9.25. Gef. Cu 9.80, 9.24.

Das analog dargestellte Nickelsalz bildet feine, gelbrote, fleischfarbene Nadeln, die sich mit rotbrauner Farbe in Benzol lösen.

Spaltung der Base. 2 g der Imidbase wurden mit einer Lösung von ca. 3 g Kali in 50 ccm Alkohol etwa drei Stunden lang gekocht, wobei zuerst deutlich Geruch nach Benzonitril, später solcher nach Ammoniak auftrat, und die Lösung sich zuletzt dunkel färbte. Die erkaltete Reaktionsflüssigkeit wurde in Wasser eingegossen, worauf sich weiße Krystallnadeln von Diphenylguanidin ausschieden, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 147° lag.

0.1810 g Sbst.: 30.8 ccm N (16°, 756 mm).

$C_{13}H_{13}N_3$. Ber. N 19.92. Gef. N 19.74.

Die Verbindung zeigt die in der Literatur[1]) angegebenen Eigenschaften; zur ferneren Identifizierung wurde das von Hofmann[2]) beschriebene charakteristische, in Blättchen krystallisierende Golddoppelsalz dargestellt. In dem Filtrat vom Diphenylguanidin konnte die durch Verseifung des Benzonitrils entstehende Benzoesäure durch Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse leicht nachgewiesen werden.

Die Überführung in das Triazinderivat

gelingt leicht auf folgende Weise: fein gepulverte Base wurde mit etwas mehr als einem Mol. Essigsäureanhydrid auf freier Flamme erwärmt, bis Reaktion eingetreten und eine dunkelrote Lösung entstanden ist. Nach etwa 1/4-stündigem Stehen wird mit Alkohol versetzt, worauf Ausscheidung der Verbindung erfolgt.

0.2024 g Sbst.: 28.8 ccm N (11.5°, 744.5 mm).

$C_{22}H_{18}N_4$. Ber. N 16.58. Gef. N 16.60.

Die Verbindung bildet gelbe, blättrige Krystalle, die sich mit tiefrotgelber Farbe in Benzol, Chloroform und Aceton leicht auflösen, in kaltem Alkohol aber schwer löslich sind. Gegen Säuren und Alkalien ist der Stoff auch in der Wärme sehr beständig. Mit Metallacetaten findet keine Salzbildung statt.

---

[1]) Rathke, diese Berichte **12**, 772 [1879].

[2]) Ann. d. Chem. **67**, 129.

Das Chlorhydrat der Base scheidet sich aus der alkoholischen Lösung derselben auf Zusatz von Salzsäure allmählich in Form kompakter Krystallnadeln ab.

Verbindung $C_{33}H_{28}N_6$.

Ein Derivat des Triazins ist vielleicht auch die gelbe Substanz, die, wie einleitend bemerkt, als Nebenprodukt bei der Darstellung der Guanylamidid-base erscheint und die sich, wie später gefunden wurde, als Hauptprodukt bildet, wenn 2 Mol. Carbodiphenylimid auf 1 Mol. Benzamidin einwirken. Wir beschreiben vorläufig diese sehr charakteristische Verbindung und behalten uns ein eingehenderes Studium sowie die Diskussion der anderen Konstitutionsmöglichkeiten vor. Bringt man die beiden Stoffe in dem genannten Verhältnis in ätherischer Lösung zusammen, so tritt unter Erwärmen intensive Gelbfärbung auf, und nach einiger Zeit scheiden sich citronengelbe Krystalle aus, die wiederholt aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert wurden.

0.1645 g Sbst.: 0.4723 g CO_2, 0.0823 g H_2O. — 0.1506 g Sbst.: 22.5 ccm N (22°, 741 mm). — 0.1150 g Sbst.: 17.5 ccm N (23.5°, 742 mm).

$C_{33}H_{28}N_6$. Ber. C 77.96, H 5.53, N 16.53.
Gef. » 78.30, » 5.60, » 16.49, 16.69.

Die Verbindung bildet gelbe, bei 236° schmelzende Krystalle, die in Alkohol und Äther schwer löslich, in heißem Benzol und Chloroform leicht löslich sind.

Wird die alkoholische Lösung mit konzentrierter Salzsäure versetzt, so scheiden sich farblose Nädeln des Chlorhydrats ab, die mit Natronlauge die gelbe Base wieder zurückbilden. Mit Kupfer- und Kobaltacetat reagiert die Base nicht. Bemerkenswert ist ferner die große Beständigkeit der Verbindung, die besonders für eine cyclische Konstitution spricht: die Verbindung löst sich in heißer konzentrierter Schwefelsäure ohne Zersetzung, die alkoholische Lösung kann mit Kali mehrere Stunden gekocht werden, ohne daß eine wesentliche Spaltung erfolgt.

2.4.5-Triphenyl-biamidid, $\begin{matrix} C_6H_5.C:NH \\ NH \\ C_6H_5.C:N.C_6H_5 \end{matrix}$.

Zu einer mit Natriumsulfat gut getrockneten Lösung von 2 Mol. Benzamidin wurde eine ätherische Lösung von 1 Mol. Benzanilidimidchlorid zugefügt, worauf unter schwachem Erwärmen Gelbfärbung der Lösung auftrat und sich nach einiger Zeit ein bald krystallinisch erstarrendes Öl abschied. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch bei möglichst niederer Temperatur im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit heißem Wasser digeriert, um das gebildete Benzamidinchlorhydrat in Lösung zu bringen. Der in Wasser unlösliche Anteil wird sodann in warmem Alkohol gelöst und mit etwas Natronlauge versetzt, um etwa geringe Mengen gebildeten Chlorhydrats der Base

zu zersetzen. Aus der Lösung krystallisiert nach dem Erkalten die Verbindung in gelblich gefärbten Krystallen aus, die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol oder Essigäther und Ligroin gereinigt werden.

0.1571 g Sbst.: 0.4536 g CO_2, 0.0811 g H_2O. — 0.1772 g Sbst.: 21.80 ccm N (22°, 754 mm).

$C_{20}H_{17}N_3$. Ber. C 80.35, H 5.68, N 13.96.
Gef. » 80.50, » 5.77, » 13.84.

Die Base bildet schwach gelbliche, fast weiße Krystalle, die bei 152° schmelzen und sich in Alkohol, Benzol und Essigäther verhältnismäßig leicht und auffallender Weise mit satter, gelber Farbe lösen. Die Löslichkeit in Wasser und Ligroin ist gering. Die alkoholisch-wäßrige Lösung zeigt deutlich alkalische Reaktion.

Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Benzol.

Lösungsmittel:	13.94 g Benzol,		
Substanz:	0.1566 g,	0.3449 g,	
Siedeerhöhung:	0.105°,	0.227°,	
Mol.-Gewicht gef.:	289	294	Mol.-Gewicht ber.: 299.

Das Chlorhydrat wurde wie bei der ersten Base hergestellt und bildet fast farbsose Nadeln, die sich in viel Alkohol lösen und so umkrystallisiert werden können.

0.2538 g Sbst.: 0.1063 g AgCl.

$C_{20}H_{17}N_3$, HCl. Ber. Cl 10.58. Gef. Cl 10.43.

Das umkrystallisierte Salz schmilzt bei 250° unter Zersetzung.

Schwermetallsalze: Kupfersalz. Beim Vermischen der alkoholischen Lösung der Base mit wäßrigem Kupferacetat tritt dunkelbraune Färbung auf, und nach einiger Zeit scheiden sich glänzende, braune, nadelförmige Krystalle aus, die verhältnismäßig leicht löslich in Chloroform und Benzol, aber unlöslich in Essigäther und Alkohol sind.

0.1219 g Sbst.: 14.2 ccm N (25°, 747 mm).

$(C_{20}H_{16}N_3)_2Cu$. Ber. N 12.77. Gef. N 12.76.

Das analog erhaltene Nickelsalz stellt gelbe, seidenglänzende Krystalle dar, die in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich sind und durch Salzsäure gespalten werden.

0.2060 g Sbst.: 0.0227 g NiO.

$(C_{20}H_{16}N_3)_2Ni$. Ber. Ni 8.95. Gef. Ni 8.66.

Das Kobaltsalz wurde in Form gelber Krystalle erhalten, die in Alkohol und Benzol löslich sind.

405. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (I. Dihydroterpinen = Carvomenthen; II. Untersuchung des Pileaöls; III. Anlagerung von Halogenwasserstoff usw. an bicyclische, einfach ungesättigte Systeme; IV. Derivate des Sabinens und Konstitution des Terpinens).

[Aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Juni 1907.)

I. Dihydroterpinen = Carvomenthen.

Gelegentlich meiner Untersuchung über die Einwirkung von Säuren auf Sabinen[1]) fand ich, daß wir zwei Reihen von Derivaten erhalten, die neben einander entstehen, und zwar gelangt man von dem bicyclischen Sabinen aus unter Sprengung des Dreirings entweder zu Derivaten des *p*-Menthans, also eines Sechsrings, oder zu Derivaten eines Fünfrings. Leitet man (l. c.) in mit trocknem Äther verdünntes Sabinen z. B. Salzsäuregas und schließt die Feuchtigkeit nachher nicht ganz aus, so erhält man, neben einem festen Dichlorhydrat $C_{10}H_{16}$. 2 HCl vom Schmp. 54°, ein Monohydrochlorid, $C_{10}H_{16}$.HCl. Hält man dagegen sorgfältig die Feuchtigkeit fern, so entsteht im wesentlichen ein Monohydrochlorid, $C_{10}H_{16}$.HCl[2]). Läßt man andererseits z. B. Ameisensäure (l. c.) auf Sabinen einwirken, so gewinnt man neben Formiat ein Terpen, das sich von einem Fünfring ableitet. Das Formiat hat sich erwiesen als hauptsächlich bestehend aus dem Ester des Origanols (l. c.).

Um die Konstitution der bei diesen Reaktionen entstehenden Verbindungen weiterhin aufzuklären, und um die von mir aufgestellte Sabinenformel gegenüber den Einwendungen Kondakows zu stützen, wurde der Verlauf der Reaktion der Einwirkung von Salzsäure auf das semicyclische Sabinen untersucht. Hr. Stud. Leysath, mit dem ich diese Versuche gemeinsam unternahm, wird späterhin ausführlicher an anderer Stelle hierüber berichten.

Sabinen-monohydrochlorid, $C_{10}H_{16}$.HCl (Formeln vergl. unten).

10 g Sabinen werden in ca. 40 g absolutem Äther bezw. Schwefelkohlenstoff gelöst und allmählich unter Kühlung trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Nach der Sättigung wird unter Ausschluß von Feuchtigkeit im Vakuum das Lösungsmittel usw. entfernt, alsdann fraktioniert destilliert. Nach einem geringen Vorlauf, der aus Terpen besteht,

[1]) Diese Berichte **39**, 4414 [1906]; **40**, 751 [1907].

[2]) Vergl. auch Wallach, diese Berichte **40**, 575 [1907].

sieder die Hauptmenge unter 9 mm Druck zwischen 82—86°; d_{20} = 0.970, n_D = 1.482, α_D = —0° 15'.

Dihydroterpinen = Carvomenthen, $C_{10}H_{18}$.

10 g des eben erwähnten Monochlorids $C_{10}H_{17}Cl$ werden in 50 g absoluten Alkohols gelöst, zum Sieden erhitzt und allmählich ca. 15 g Natrium eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion wird am besten in Wasser gegossen, ausgeäthert und der Äther zur Entfernung des Alkohols mit Wasser gewaschen, schließlich nach dem Absieden des Äthers das Reaktionsprodukt über metallischem Kalium destilliert:

Sdp_9. = 57—60°, d_{20} = 0.8184, n_D = 1.4566, Mol.-Ref = 45.4, ber. für $C_{10}H_{18}|^{-}$ = 45.64, α_D = +12° 30' (100-mm-Rohr); letztere Polarisation wechselt natürlich, je nachdem man stärker oder schwächer drehendes Monochlorid $C_{10}H_{17}Cl$ anwendet:

0.0824 g Sbst.: 0.2616 g CO_2, 0.0940g H_2O.

$C_{10}H_{18}$. Ber. C 86.96, H 13.05.
Gef. » 86.58, » 12.68.

Man erkennt hieraus, daß das Chlor sich glatt durch nascierenden Wasserstoff in alkalischer Lösung ersetzen läßt. Vergleicht man die gefundenen physikalischen Daten für diesen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, den ich als Dihydroterpinen bezeichne, so fällt die Ähnlichkeit auf mit dem von mir dargestellten Dihydrolimonen[1]) und Dihydrophellandren[2]), von denen ich nachwies, daß sie beide identisch und als Carvomenthen anzusprechen sind. Zum Beweis der Identität des Dihydroterpinens mit dem Carvomenthen unterwarf ich ersteres der Oxydation mit Kaliumpermanganat bezw. Ozon. Es wurden eine Ketosäure $C_{10}H_{18}O_3$ bezw. ein Ketoaldehyd $C_{10}H_{18}O_2$ gewonnen.

Ketoaldehyd $C_{10}H_{18}O_2$. 7 g Dihydroterpinen wurden in benzolischer Lösung in bekannter Weise ozonisiert. Als Oxydationsprodukt ergab sich bei der Destillation mit Wasserdampf als Hauptprodukt eine Fraktion vom Sdp_9. = 119—125°, d_{20} = 0.9439, n_D = 1.44962.

Um die Natur der beiden Sauerstoffatome nachzuweisen, wurde der Körper $C_{10}H_{18}O_2$ mit Semicarbazid angesetzt; es resultierte ein Semicarbazon vom Schmp. 183°.

0.1209 g Sbst.: 31.0 ccm N (19°, 757 mm).

$C_{12}H_{24}O_2N_6$. Ber. N 29.62. Gef. N 29.46.

Demnach liegt unzweifelhaft ein Disemicarbazon vor, so daß wir es in dem Körper $C_{10}H_{18}O_2$ mit einem Diketon, Dialdehyd oder Ketoaldehyd zu tun haben können.

---

[1]) Diese Berichte **36**, 1035 [1903].

[2]) Diese Berichte **36**, 1035 und 1753 [1903].

Methylketosäure $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH(C_3H_7).CH_2.COOH$. 5 g der Verbindung $C_{10}H_{18}O_2$ werden mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung oxydiert, bis die rote Färbung stehen bleibt (ca. 1.25 Atom Sauerstoff). Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert, vom Braunstein abfiltriert, das Filtrat angesäuert und unter Aussalzen ausgeäthert. Der Äther nahm eine Säure auf, die durch Destillation im Vakuum gereinigt wurde: $Sdp_9. = 174—180^0$. $d_{20} = 1.019$, $n_D = 1.45662$, Mol.-Ref. gef. 49.62, während sich für eine Ketosäure $C_{10}H_{18}O_3$ ber. 50.02.

Diese Säure wurde zur weiteren Charakterisierung in das Phenylhydrazon verwandelt, wobei sich in quantitativer Ausbeute ein Phenylhydrazon vom Schmp. 102° bildet. Alle diese Befunde lassen keinen Zweifel darüber, daß wir es mit der Methylketosäure $C_{10}H_{18}O_3$, die v. Baeyer[1]) aus dem Tetrahydrocarvon herstellte, zu tun haben.

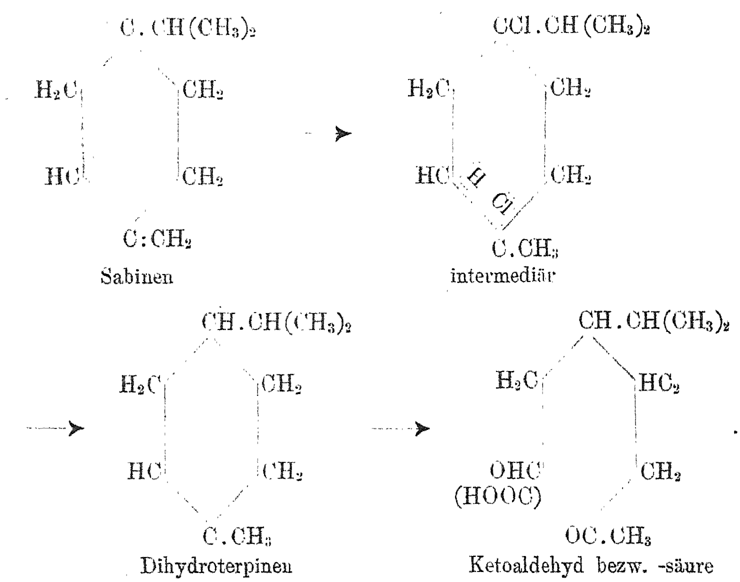
Das Dihydroterpinen liefert, in der üblichen Weise mit Nitrosylchlorid behandelt, ein sehr schön krystallisierendes Bisnitrosochlorid, $(C_{10}H_{18}NOCl)_2$, vom Schmp. 87°, das seinerseits mit Benzylamin behandelt, ein Nitrolamin $C_{10}H_{18}<^{NOH}_{NH.CH_2.C_6H_5}$ vom Schmp. 107° liefert.

Zum Vergleich wurde das Menthen $C_{10}H_{18}$ der Oxydation mit Ozon unterworfen. Es resultierte der Ketoaldehyd $C_{10}H_{18}O_2 = CHO.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CO.C_3H_7$ von folgenden Eigenschaften: $Sdp_9. = 122—124^0$, $d_{20} = 0.959$, $n_D = 1.4483$, α_D = schwach links drehend. Durch Oxydation mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung ergab sich die Oxymenthylsäure $C_{10}H_{18}O_3$, die aus dem Menthon usw. zuerst gewonnen wurde; ihr Semicarbazon schmolz bei 162°.

Demnach haben wir aus dem Dihydroterpinen $C_{10}H_{18}$ ohne Umlagerung durch Oxydation mit Kaliumpermanganat bezw. Ozon in guter Ausbeute den Ketoaldehyd $C_{10}H_{18}O_2$ und aus diesem ohne Umlagerung die Methylketosäure $C_{10}H_{18}O_3$, die ihrer Konstitution nach bekannt ist, erhalten. Es unterliegt also keinem Zweifel, daß das Dihydroterpinen identisch ist mit dem aktiven Carvonmenthen, das ich (l. c.) aus dem Limonenmonohydrochlorid ebenfalls durch Reduktion mit Natrium und Alkohol erhielt, wie auch durch direkte Reduktion des *n*- und *pseudo*-Phellandrens mit Natrium und Amylalkohol. — Da nun zweifellos im Sabinen eine semicyclische doppelte Bindung vorhanden ist, im Dihydroterpinen aber eine cyclische doppelte Bindung, so ist die Anlagerung von Salzsäure an Sabinen in trocknen

[1]) Diese Berichte **29**, 32 [1896].

Lösungsmitteln, sowie der weitere Abbau des Dihydroterpinens folgendermaßen zu formulieren:



Da das Monochlorid $C_{10}H_{17}Cl$ optisch-aktiv ist, so ist diese Bildung aus dem aktiven Sabinen theoretisch sehr wichtig, da wir analoge Verhältnisse haben bei dem Übergang des aktiven Linalools in das aktive Terpineol. In beiden Fällen müßten intermediäre Produkte entstehen, die ihrer Konstitution nach optisch inaktiv sind; jedoch kommt es wahrscheinlich zur Bildung dieser Körper nicht, sondern es spaltet sich sofort im vorliegenden Falle ein Molekül Salzsäure ab, und es bilden sich nur Moleküle eines Monochlorids, deren Asymmetrie nur in einem einzigen Sinne bei der Bildung auftritt.

Das Monohydrochlorid läßt sich mit der größten Leichtigkeit in das Dihydrochlorid vom Schmp. 54° überführen, das seinerseits unter Abspaltung von zwei Molekülen Salzsäure in Terpinen übergeführt werden kann. Hieraus folgt aber, daß **die eine doppelte Bindung im Terpinen cyclisch sein mufs und sich da befindet, wo wir sie soeben für das Dihydroterpinen bewiesen haben**, da hinzukommt, daß erwähntes Monohydrochlorid durch Abspaltung von Salzsäure ebenfalls in guter Ausbeute Terpinen liefert. Die Folgerung, welche sich nach diesen Untersuchungen für die Konstitution des letzteren Moleküls ergibt, vergl. weiter unten.

II. Untersuchung des Pileaöls (*Pilea* spec.).

Das Genus *Pilea* gehört zur Familie der Urticaceen, deren Mitglieder bisher kein ätherisches Öl lieferten. Die Firma Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig[1]) destillierte eine dem Namen nach nicht benannte Spezies der Gattung *Pilea* und fand für das Rohöl: $d_{15} = 0.8533$ bezw. 0.8520, $n_D = 1.46862$ bezw. 1.46902, $\alpha_D = +33^0 52'$ bezw. $+58^0 20'$. Es wurde konstatiert, daß geringe Mengen Pinen in dem Öl vorhanden sind, während Camphen nicht nachgewiesen werden konnte; »und es ist deshalb noch unentschieden, woraus die Hauptmenge des Pileaöls besteht«; in entgegenkommender Weise überließ mir genannte Firma die Untersuchung des Öls:

Es wurde von mir gefunden: $d_{20} = 0.8511$, $n_D = 1.47053$, $\alpha_D = +59^0 10'$ (100-mm-Rohr):

0.2491 g Sbst.: 0.7999 g CO_2, 0.2604 g H_2O.

$C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.23, H 11.77.
Gef. » 87.38, » 11.66.

Schon diese Daten zeigen, daß das Pileaöl hauptsächlich aus Terpenen besteht, unter denen sich, wie bereits erwähnt, in geringer Menge Pinen findet. Der niedrige Brechungsexponent und der niedrige Siedepunkt — das Pileaöl siedet in der Hauptsache von 167—168° — ließen mich auf die Anwesenheit noch eines zweiten bicyclischen Terpens schließen; gefunden wurde für diese Fraktion vom Sdp. 167—168°, $d_{20} = 0.8402$, $n_D = 1.46954$, $\alpha_D = +61^0 20'$ (100-mm-Rohr):

0.2384 g Sbst.: 0.7692 g CO_2, 0.2490 g H_2O.

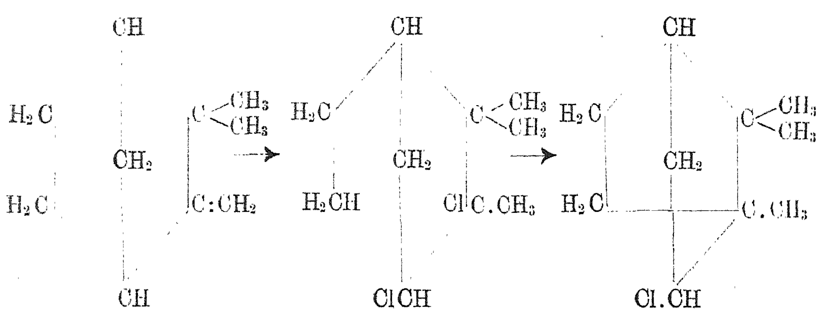
$C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.23, H 11.77.
Gef. » 88.00, » 11.68.

Es sei hier nur erwähnt, daß dieses Terpen ein Glykol $C_{10}H_{18}O_2$ bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat ergab vom $Sdp_9 = 150—154^0$, $d_{20} = 1.0332$, $n_D = 1.48519$, für Glykol $C_{10}H_{18}O_2$ Mol.-Ref. ber. 46.97, gef. 47.17, woraus unzweideutig hervorgeht, daß ein bicyclisches Terpen vorliegt. Dieses Glykol stimmte mit dem Glykol des Sabinens überein, ebenso alle übrigen Eigenschaften des Terpens aus Pileaöl mit dem Sabinen. Hieraus ergibt sich, daß der Hauptbestandteil des Pileaöls rechtsdrehendes Sabinen ist, so daß dieses bisher nur im Sadebaumöl von mir entdeckte Terpen hiermit ein zweites Mal in der Natur aufgefunden worden ist. Hr. stud. Leysath wird in ausführlicher Weise über das Pileaöl ebenfalls an anderer Stelle berichten.

[1]) Vergl. Semestralbericht dieser Firma, Oktober 1906, S. 84 und April 1907, S. 113.

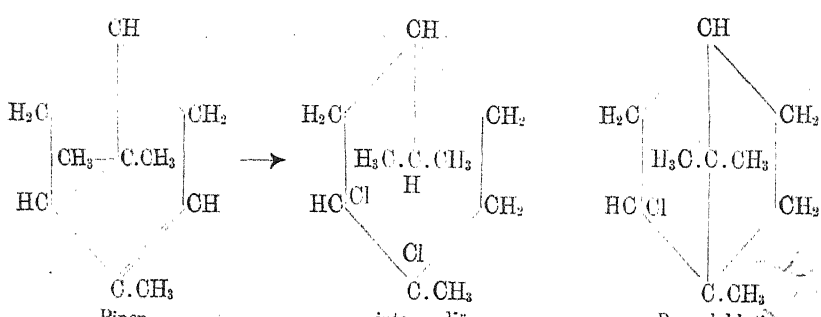
III. Anlagerung von Halogenwasserstoff usw. an bicyclische, einfach ungesättigte Systeme.

Die Bildung des Monochlorids $C_{10}H_{17}Cl$ aus dem Sabinen, wobei Ringsprengung und Verschiebung der doppelten Bindung statthaben, läßt uns eine ganze Anzahl von Reaktionen in der Terpenchemie in ihrem Verlauf klarer erscheinen. Während aber beim Sabinen sich ein Molekül Salzsäure an eine Brückenbindung, das zweite Molekül an die doppelte Bindung anlagern, alsdann sekundär ein Molekül Salzsäure unter Schaffung einer doppelten Bindung abgespalten wird, haben wir z. B. in der Camphenreihe zweifellos ebenfalls die Anlagerung von 1 Molekül Salzsäure an die doppelte Bindung und 1 Molekül Salzsäure an eine Brückenbindung unter Ringsprengung; alsdann aber spaltet sich Salzsäure unter Schaffung eines neuen Ringsystems ab:



Camphen. intermediär. Isobornylchlorid.

Ein Gleiches gilt beim Übergang vom Pinen zum Bornylchlorid:

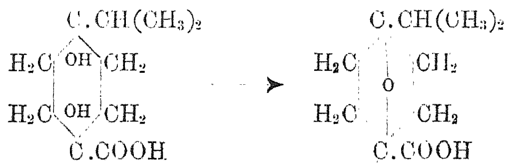


Pinen. intermediär. Bornylchlorid.

Genau so wie sich Salzsäure usw. an eine doppelte Bindung unter gleichzeitiger Sprengung einer Brückenbindung anlagert, indem darauf entweder eine doppelte Bindung oder ein neuer Ring geschaffen werden unter Abspaltung von Salzsäure, so haben wir auch bei der Oxydation eine Anlagerung von zwei Hydroxylgruppen an die doppelte

Bindung unter gleichzeitiger Anlagerung der Elemente des Wasser an eine Brückenbindung, indem alsdann unter Abspaltung von Wasser ein neuer Ring oder eine doppelte Bindung geschaffen werden bezw. Wasserabspaltung zwischen zwei Hydroxylgruppen unter Oxydbildung eintritt.

Oxydsäure $C_{10}H_{16}O_3$ aus Sabinen. Bei der Oxydation des Sabinens mit Kaliumpermanganat erhält man neben der von mir früher beschriebenen α-Oxysäure unter Umständen eine große Menge einer Oxydsäure $C_{10}H_{16}O_3$: Sdp₉. 140°; das dritte Sauerstoffatom reagiert weder mit Hydroxylreagenzien noch Ketonreagenzien. Wir haben folgenden Vorgang:

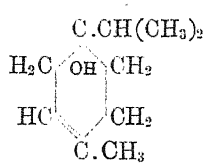


intermediär — Oxydsäure $C_{10}H_{16}O_3$.

Wir haben demnach einen analogen Vorgang, wie ich ihn für die Bildung der Camphencamphersäure[1]) im Gegensatz zu Moycho und Zienkowsky aus dem semicyclischen Camphen annehme, während diese Forscher in dem Rohcamphen ein neues Camphen in großen Mengen voraussetzen. Weitere Mitteilung über diesen Gegenstand muß wegen des beschränkten Raumes an anderer Stelle erfolgen.

IV. Derivate des Sabinens und Konstitution des Terpinens.

Wie ich früher mitteilte, läßt sich das Sabinen mit konzentrierter Ameisensäure in ein Formiat überführen, das durch Verseifung in einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ übergeht. Dieser Alkohol zeigt die größte Ähnlichkeit mit dem Origanol $C_{10}H_{18}O$, wie ich den Hauptbestandteil des Majoranöls genannt habe. Außer dem Origanol entsteht bei dieser Reaktion, wie später gezeigt werden wird, ein Fünfring-Alkohol, wenn auch nur in geringer Menge. Dem Origanol kommt demnach die Formel



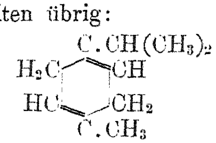
zu, wie ohne weiteres hervorgeht aus der oben von mir aufgeklärten und mitgeteilten Konstitution des Terpinenmonohydrochlorids bezw. Di-

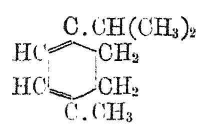
[1]) Semmler, Bestandteile der ätherischen Öle, Bd. II, S. 96.

hydroterpinens, indem die Stellung des Chloratoms bezw. der Formiatgruppe als einzige Möglichkeit an C_4 befindlich sein kann. Für das Terpinen sind bisher eine ganze Anzahl von Formeln aufgestellt worden, keine ist aber endgiltig bewiesen; vergl. hierüber Semmler, Äther. Öle, Bd. II, S. 412 ff.

Nachdem nun, wie oben erwähnt, festgestellt wurde, daß das Monohydrochlorid $C_{10}H_{17}Cl$ aus dem Terpinen eine doppelte Bindung an der Stelle hat, wo sie sich im Carvomenthen befindet, da andererseits das Terpinenmonohydrochlorid unter Abspaltung von Salzsäure Terpinen liefert, so muß sich auch im Terpinen die eine doppelte Bindung an der Stelle befinden, wo sie sich im Carvomenthen befindet. Somit ist die eine doppelte Bindung des Terpinens endgiltig festgelegt, es fallen demnach alle diejenigen Formeln weg, die eine Methylengruppe nach dem Kern hin enthalten, also auch sowohl die früher von mir[1]), als auch die kürzlich von Wallach[2]) in Betracht gezogenen. Man lese die Originalarbeiten nach, welche zu der Annahme der qu. Formeln führten, da eine Auseinandersetzung an dieser Stelle zu weit führen würde. Die von mir angenommene Formel stützte sich auf die Darstellung des Terpinens aus dem Dihydrocarvylaminchlorhydrat. Es hat sich aber herausgestellt, daß die Ammoniakabspaltung weder über das Chlorhydrat noch Phosphat (Harries) eine einfache Reaktion darstellt, sondern daß dabei vielfach Umlagerung stattfindet.

Da demnach die eine doppelte Bindung im Terpinen, wie oben bewiesen, festgelegt ist, bleiben für die zweite doppelte Bindung sowie folglich für die Konstitution des Terpinens selbst nur folgende zwei Möglichkeiten übrig:

I. 

oder
II. 

Oben erwähntes Terpinenhydrochlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, destillierte ich mit Chinolin; es wurde nach dieser Methode ein Terpinen mit folgenden Daten gewonnen: Sdp. 176—179°, $d_{20} = 0.845$, $n_D = 1.480$; es sind dies im wesentlichen dieselben Daten, wie ich sie (l. c. S. 419) für das Terpinen angab. Wallach (l. c. S. 141) fand für ein Terpinen, dargestellt aus dem Terpinendihydrochlorid vom Schmp. 52°, ein besonders »reines Terpinen«: Sdp. 179—181°, $d_{20} = 0.846$, $n_D = 1.4789$. Es berechnet sich aus diesen Daten im Durchschnitt eine Molekularrefraktion von 45.6, während ein Terpen $C_{10}H_{16}\,|\overline{2} = 45.24$ verlangt. Nehmen wir nun in diesem Terpinen, das sofort eine reich-

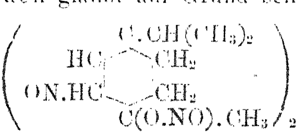
[1]) Diese Berichte **34**, 708 [1901]. [2]) Ann. d. Chem. **350**, 179 [1906].

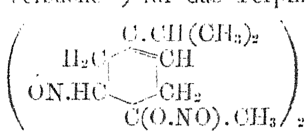
liche Abscheidung von Terpinennitrit liefert, ein reines Terpinen an, das nur geringe Mengen fremder Terpene, so z. B. Terpinolen, enthält, so müssen wir nach den bisherigen Erfahrungen für die Konstitution des Terpinens folgern, daß ihm einzig und allein Formel I zukommt, wie aus folgender Überlegung hervorgeht.

Besonders durch die Untersuchungen von Brühl ist festgestellt worden, daß ein Molekül, welches ein konjugiertes System von zwei doppelten Bindungen enthält, abgesehen von Benzolderivaten und einigen anderen Gruppen von Verbindungen[1]), ein bedeutendes Inkrement, eine »Exaltation«. in der Molekularrefraktion aufweist. Diese Exaltation wechselt, beträgt aber in den meisten Fällen 1.0 und darüber. Besonders sind in dieser Hinsicht auch von Auwers[2]) und von Klages[3]) Angaben gebracht worden. Auch Harries und Antoni[4]), Harries und Johnson[5]), Mahla[6]), Perkin und Pickles[7]), Perkin und Kay[8]), sowie Semmler und Rimpel[9]) berichten über Terpene usw., welche eine derartige konjugierte doppelte Bindung enthalten und die anormale Molekularrefraktion mit erwähnter Exaltation aufweisen. Nun zeigt obiges Terpinen nur ein Inkrement von ca. 0.36, bei weitem also nicht die Exaltation für ein Terpen mit zwei benachbarten doppelten Bindungen.

Hinzukommt, daß Harries und Antoni (l. c.) über die Darstellung eines Terpens der Formel II berichten, wobei ebenfalls eine Exaltation beobachtet wird; dieses Terpen gibt kein Nitrit mehr, also kann es nicht Terpinen sein.

Es fragt sich nun, welche Konstitution dem Terpinen-nitrit zukommt, wenn dem Terpinen obige Konstitution zuzuschreiben ist. Wallach glaubt auf Grund seiner Versuche[10]) für das Terpinennitrit


a


b

die Formel a annehmen zu müssen, also eine Konstitution, der ein Terpinen, Formel II, zugrunde liegt. Harries[11]) hatte auf Grund

[1]) Vergl. **Brühl**, diese Berichte **40**, 878, 1153 [1907].
[2]) Diese Berichte **39**, 3748 [1906]. [3]) Diese Berichte **40**, 2360 [1907].
[4]) Ann. d. Chem. **328**, 104, 119 ff. [1903].
[5]) Diese Berichte **38**, 1832 [1905]. [6]) Diese Berichte **36**, 489 [1903].
[7]) Journ. Chem. Soc. **87**, 639 [1905].
[8]) Journ. Chem. Soc. **89**, 839 [1906]. [9]) Diese Berichte **39**, 2582 [1906].
[10]) Ann. d. Chem. **350**, 141 [1906]; diese Berichte **40**, 575 [1907].
[11]) Diese Berichte **35**, 1169 [1902].

der Reaktionsresultate des Terpinennitrits mit Natrium und Alkohol Formel II für das Terpinen bevorzugt. Wallach (l. c.) zeigt, daß seine damaligen Resultate zu korrigieren seien, und daß bei der Reduktion Carvenon bezw. Tetrahydrocarvylamin usw. entstehen; allerdings seien die Ausbeuten schlechte und verbessern sich erst, wenn man in saurer Lösung reduziert bezw. vom Nitrolpiperidin des Terpinens ausgeht. Vorher hatte bereits Amenomiya[1]) aus dem Terpinennitrit durch Reduktion auf Umwegen Carvenon erhalten. Aus diesem Grunde würde bei den neueren Arbeitsergebnissen Wallachs die Beweisführung von Harries keine exakte sein. Nichtsdestoweniger glaube ich, daß auch dem Terpinennitrit Formel b zukommen kann, also dem Nitrit ev. die Terpinenformel unverändert zukommt, so daß das Carvenon und seine Derivate erst durch Umlagerung entstehen.

Mit obiger Annahme der Konstitution des Terpinens stimmt auch das chemische Verhalten überein, von dem hier nur die Oxydation und Reduktion erwähnt werden mag. Die Oxydation mit Ozon ergab in guter Ausbeute Cymol, während bei der Reduktion selbst mit Natrium und Amylalkohol eine Hydrierung nicht erfolgte, sondern Terpinen unverändert zurückerhalten wurde. Läge Formel II vor, so müßte, wie beim Phellandren, eine Hydrierung zu $C_{10}H_{18}$ eintreten.

Zum Schluß mag erwähnt werden, daß auch das bisher für am reinsten gehaltene Terpinen Beimengungen von Terpinolen und Carvenen (Formel II) enthält; durch weitere Versuche muß der Gehalt an diesen Verbindungen festgestellt werden.

Berlin, Anfang Juni 1907.

[1]) Diese Berichte **38**, 2730 [1905].

Berichtigung.

Jahrgang **40**, Heft 9, S. 2337, 45 und 84 mm v. o. lies: »Cinchens« statt »Cinchonins«.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorfer Straße 26.

Sitzung vom 24. Juni 1907.

Vorsitzender: Hr. S. Gabriel, Vizepräsident.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Bürgi, Prof. Dr. E., Bern;
Bär, Dr. J., Straßburg;
Sommelet, Dr. M., Paris;
Morpurgo, Prof. G., Triest;
Hatzig, H., Straßburg;
Fornau, Dr. A., Straßburg;
Reitter, Dr. H., Cöln;
Schmidt, H., Straßburg;
Baer, T., Straßburg;
Hüssy, W., Straßburg;
Wijk, Dr. H. J., den Haag;
Gmelin, E., München;
Gigon, Dr. A., Berlin.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Browning, Dr. med. Carl, Kaulbachstr. 59, Frankfurt a. M. (durch R. Kahn und A. Bertheim);

Hüthig, Dr. Otto, Ulrichstr. 6, Leipzig-Gohlis (durch E. Gildemeister und R. Kürsten);

Teichmann, K., Bahnhofstr. 8, Marburg (durch Th. Zincke und K. Fries).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1908. Diels, O. Einführung in die organische Chemie. Leipzig 1907.
1909. Jolles, A. Die Fette vom physiologisch-chemischen Standpunkte. Straßburg 1907.
1910. Morozoff, N. Periodisches System der Konstitution der Substanzen (in russischer Sprache). Moskau 1907.
1911. Menschutkin, N. Über Ätherate (in russischer Sprache). St. Petersburg 1907.

Der Vorsitzende: S. Gabriel.

Der Schriftführer: C. Schotten.

Mitteilungen.

406. S. M. Losanitsch: Über aromatische Dithiocarbamate (II)[1].

(Eingegangen am 6. Juni 1907.)

Ammoniak und primäre wie sekundäre aliphatische Amine reagieren bekanntlich mit Schwefelkohlenstoff unter Bildung von Dithiocarbamaten; die aromatischen Amine aber liefern unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff sofort Sulfocarbamide:

$$CS_2 + 2\,NH_2\,R = CS\langle{}^{NH.R}_{S.NH_3R}, \quad CS_2 + 2\,NH_2R = CS\langle{}^{NH.R}_{NH.R} + H_2S.$$

Diese schwachen Basen bilden offenbar nicht faßbare, nur intermediär auftretende Salze der aromatischen Dithiocarbaminsäuren. Ist bei dieser Reaktion eine starke Base, z. B. Ammoniak, anwesend, so lassen sich, wie ich früher zeigte, die Ammoniumsalze der Dithiocarbaminsäuren, die sich vom Anilin, Toluidin und Naphthylamin ableiten, isolieren[2]. Später hat Delepine[3] auch für die sekundären alkylierten aromatischen Amine ein analoges Verhalten nachgewiesen.

Um die Kenntnis der nicht aliphatischen Dithiocarbamate zu erweitern, beabsichtige ich in der vorliegenden Arbeit das Verhalten anderer aromatischer Amine in bezug auf ihre Fähigkeit Dithiocarbamate zu bilden, der Prüfung zu unterwerfen, mit besonderer Rücksicht auf die Abhängigkeit ihrer Entstehung von der Stärke der in Betracht gezogenen Amine. Dann war zu zeigen, bei welchen Aminen diese Reaktion unmittelbar eintritt, welche dazu eines Vermittlers bedürfen, und schließlich, wenn zwei Amine gleichzeitig mit Schwefelwasserstoff reagieren, ihre Stellungen im entstandenen Dithiocarbamat zu ermitteln. Die Versuche erstreckten sich auf Anilin, *o*-, *m*-, *p*-Phenylendiamin, *m*-Toluylendiamin, Benzidin, *o*-Tolidin, Phenylhydrazin und Piperidin. Als Vermittler wurden Ammoniak, Phenylhydrazin, Piperidin und in einem Falle Tetramethylammoniumhydrat gewählt.

Ein Verhalten, ähnlich dem der aliphatischen Amine, zeigen auch gewisse cyclische Amine und Phenylhydrazin. Es geht aus den Arbeiten von Cahours[4], Ehrenberg[5], E. Fischer[6], Bamberger und

[1] Auszug aus der Mitteilung der serb. Akademie der Wissenschaften.
[2] Diese Berichte **24**, 3021 [1891]. [3] Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 807.
[4] Diese Berichte **17**, 514 [1884]. [5] Journ. für prakt. Chem. **36**, 123.
[6] Ann. d. Chem. **190**, 114.

Lengfeld[1]) hervor, daß Piperidin, Phenylhydrazin und Decahydrochinolin in Dithiocarbamate übergeführt werden können, woraus ersichtlich ist, daß es für diese Reaktion nur auf die Stärke des Amins ankommt, und daß auch die der nicht aliphatischen Reihe angehörenden primären und sekundären Amine, die aber stärkere Basen sind, fähig sind, im genannten Sinne zu reagieren. Es war leicht vorauszusehen, daß schwache Basen, wie *o*-, *m*- und *p*-Phenylendiamin, *m*-Toluylendiamin, Benzidin und *o*-Tolidin, unmittelbar keine Dithiocarbamate bilden würden. Dies geschieht nur in Gegenwart von Ammoniak und in manchen Fällen auch neben Phenylhydrazin oder Piperidin, die, wie nur durch qualitative, nicht näher untersuchte Beobachtungen festgestellt, auch die Reaktion von Anilin, Toluidin und Naphthylamin auf Schwefelkohlenstoff bewirken. Durch einen Vergleich der experimentellen Ergebnisse stellte sich heraus, daß diese vermittelnde Eigenschaft dem Ammoniak am stärksten zukommt, dann dem Phenylhydrazin und endlich dem Piperidin, diese letzten beiden Präparate können nicht alle diejenigen aromatischen Amine in Dithiocarbamate überführen wie das erste. Aus Benzidin z. B. und Schwefelkohlenstoff bildet sich neben Ammoniak ein Bi-, und neben Phenylhydrazin ein Monodithiocarbamat, neben Piperidin aber tritt keine Reaktion ein. Es besteht also ein unverkennbarer Parallelismus zwischen der Stärke der Basen und ihrer Vermittlungsfähigkeit: um so schwächer ein Amin ist, eine um so stärkere Base ist erforderlich, damit es mit Schwefelkohlenstoff reagiere.

Aus dem Vorausgegangenen ist es auch klar, daß ein Amin eine doppelte Rolle spielen kann, je nachdem es auf Schwefelkohlenstoff neben einer anderen stärkeren oder schwächeren Base als es selbst ist, mitreagiert. In solchen Fällen bildet das schwächere Amin ausnahmslos die Amidogruppe, das stärkere die Ammoniumgruppe des Dithiocarbamats. Hierfür können als Beispiele Phenylhydrazin und Piperidin angeführt werden, die sich neben Ammoniak zu

$$CS{<}^{NH.NH.C_6H_5}_{S.NH_4} \quad \text{und} \quad CS{<}^{N:C_5H_{10}}_{S.NH_4},$$

und neben Anilin zu

$$CS{<}^{NH.C_6H_5}_{S.NH_3.NH.C_6H_5} \quad \text{und} \quad CS{<}^{NH.C_6H_5}_{S.NH_2:C_5H_{10}},$$

verbinden. Die diesen Körpern zugeschriebene Konstitution stützt sich auf die beobachteten Zersetzungsprodukte, die beim Kochen ihrer wäßrigen Lösungen entstehen — Ammoniak im ersten und Phenylsenföl im zweiten Falle. Es ist auffallend, daß das Anilin oder irgend

[1]) Diese Berichte **23**, 1151 [1890].

ein anderes schwaches Amin, das auf Schwefelkohlenstoff nur träge einwirkt, das sonst stürmische Eingreifen von Phenylhydrazin oder Piperidin auf diesen Körper gänzlich aufhebt, so daß diese starken Basen nur die entstandenen aromatischen Dithiocarbaminsäuren absättigen.

Um Wiederholungen im experimentellen Teile zu vermeiden, schicke ich an dieser Stelle einige allgemeine Bemerkungen bezüglich der Darstellung und des Verhaltens dieser Dithiocarbamate voraus. Die Ammoniumsalze der aromatischen Dithiocarbaminsäuren werden in guter Ausbeute erhalten, wenn die Zusammensetzung des Lösungsmittels richtig gewählt ist, da der in der Lösung zurückgebliebene Anteil nicht mehr gewonnen werden kann. Unter Berücksichtigung der unten angegebenen Löslichkeitsverhältnisse ist diese Wahl unschwer zu treffen. Beim Auswaschen der aromatischen Dithiocarbamate mit Äther ist es erforderlich, zuerst mit Alkohol gut von den Mutterlaugen zu befreien, da sonst etwas Ammoniumdithiocarbamat, welches sich besonders dann bildet, wenn ein Überschuß an Schwefelkohlenstoff vorhanden ist, durch jenen gefällt wird. Die Ammoniumsalze sind gelbliche krystallinische Substanzen, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig und in Äther sehr wenig löslich sind. Sie zersetzen sich langsam schon beim Stehen, schnell beim Erhitzen für sich oder in Lösung mit und ohne Säuren. Dabei entweichen Ammoniak, Ammoniumsulfid, Schwefelkohlenstoff, und zuletzt tritt der Geruch von Senföl auf; dann ist das aromatische Dithiocarbamat in Sulfocarbamid übergegangen. Es ist wahrscheinlich, daß sich dabei mehrere Reaktionen nach folgenden Gleichungen abspielen:

$$CS\begin{matrix}\diagup NH.R\\ \diagdown S.NH_4\end{matrix} = CS_2 + NH_3 + NH_2R,$$

$$2\,CS\begin{matrix}\diagup NH.R\\ \diagdown S.NH_4\end{matrix} = CS_2 + (NH_4)_2S + CS\begin{matrix}\diagup NH.R\\ \diagdown NH.R\end{matrix},$$

$$CS\begin{matrix}\diagup NH.R\\ \diagdown S.NH_4\end{matrix} = NH_4SH + CS:N.R.$$

Die Phenylhydrazin- und Piperidinsalze der aromatischen Dithiocarbamate sind weiße krystallinische Körper, die sich in Alkohol lösen, nicht aber in Wasser oder Äther; sie sind beständiger als die oben besprochenen. Manche dieser Körper lassen sich unter großen Verlusten aus Alkohol umkrystallisieren.

Die geringe Stabilität der Körper dieser Klasse von Verbindungen bot gewisse Schwierigkeiten bei ihrer Untersuchung; insbesondere die Unmöglichkeit der Reinigung durch Umkrystallisieren war die Ursache, daß gewisse Analysen mehr als üblich von der Theorie abweichen.

Von negativ verlaufenen Versuchen sei erwähnt, daß weder die Halogen-, Oxy- und Nitroderivate von Anilin, Toluidin und Naphthyl-

amin, noch Mono-, Di-, Triamidoazobenzol, Diazoaminobenzol, Triphenylguanidin, Diphenylamin und Pyrrol sich in Dithiocarbamate überführen ließen, auch nicht neben Piperidin, Phenylhydrazin oder neben Ammoniak. Zum Ziele würden vielleicht bei einigen dieser Körper die starken alkylierten aliphatischen Amine geführt haben.

I.

o-, *m*- und *p*-Aminophenyl-dithiocarbaminsaures Ammonium (aus den 3 Phenylendiaminen), $CS<^{NH.C_6H_4.NH_2}_{S.NH_4}$.

Versetzt man die alkoholische Lösung von molekularen Mengen des betreffenden Phenylendiamins und Schwefelkohlenstoff mit überschüssigem, wäßrigem Ammoniak, so tritt die Reaktion sofort unter schwachem Erwärmen ein und geht in einer Viertelstunde zu Ende unter Ausscheidung des krystallinischen Dithiocarbamats, das abgesaugt und mit Alkohol und Äther nachgewaschen wurde. Die Ausbeute ist beträchtlich und kann beim Arbeiten in alkoholisch-ätherischer Lösung noch vermehrt werden.

Diese drei Dithiocarbamate stellen gelbliche Substanzen dar, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol sehr wenig und in Äther fast nicht löslich sind. Die *o*- und *p*-Verbindungen zersetzten sich beim Erhitzen, die entstandenen Produkte schmelzen bei 260° beziehungsweis bei 250°, die *m*-Verbindung schmilzt ohne Zersetzung bei 90°. Die Analyse der über Calciumchlorid getrockneten Substanzen ergab folgende Werte:

Ber. für $C_7H_{11}N_3S_2$		Beob.	*o*	*m*	*p*
C	41.79		—	—	41.30
H	5.47		—	—	6.04
N	20.90		—	—	20.50
S	31.84		31.26	32.10	31.51.

m-Aminotolyl-dithiocarbaminsaures Ammonium (aus *m*-Toluylendiamin), $NH_4.S.CS.NH.C_6H_3(CH_3).NH_2$.

Diese Verbindung wurde auf analogem Wege erhalten, wie die vorher beschriebenen; sie stellt ein gelbliches, in Wasser lösliches, krystallinisches Produkt dar, das beim Erhitzen bei 100° schmilzt und bei weiterem Erhitzen sich zersetzt.

$C_8H_{13}N_3S_2$. Ber. S 29.77. Gef. S 30.02.

Es ist auffallend, daß sich Phenylhydrazin und Piperidin, die diese Reaktion beim Phenylendiamin vermitteln, in diesem Falle als wirkungslos erwiesen haben.

Biphenylen-*bis*-dithiocarbaminsaures Ammonium (aus Benzidin), $NH_4.S.CS.NH.C_6H_4.C_6H_4.NH.CS.S.NH_4$.

Es war vorauszusehen, daß Benzidin in Gegenwart einer starken Base mit beiden Amidogruppen reagieren mußte. In der Tat ließ sich ein solcher Körper aus der alkoholischen Lösung der Komponenten durch Einwirkung von Ammoniak in gelblichen, zu Kügelchen vereinigten Krystallen erhalten. Es zersetzt sich beim Erhitzen, wird fest und schmilzt dann gegen 240°. Beim Kochen der wäßrigen Lösung scheidet sich das entsprechende Thiocarbamid unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak als amorpher Niederschlag aus, neben etwas regeneriertem Benzidin.

$C_{14}H_{18}N_4S_2$. Ber. C 45.40, H 4.87, N 15.1,4 S 34.59.
Gef. » 45.27, » 5.46, » 15.33, » 33.74.

Bei Anwesenheit von Phenylhydrazin reagiert Benzidin, wie wir später sehen werden, nur mit einer Amidogruppe; Piperidin vermag die Reaktion nicht zu vermitteln.

Bi-*o*-tolylen-*bis*-dithiocarbaminsaures Ammonium (aus *o*-Tolidin), $NH_4.S.CS.NH.C_6H_3(CH_3).C_6H_3(CH_3).NH.CS.S.NH_4$.

Auch das *o*-Tolidin, als Homologes des Benzidins, zeigt ein ähnliches Verhalten. Aus alkoholischer Lösung der Komponenten scheidet sich diese Verbindung in fast farblosen, zu Kügelchen vereinigten Krystallen aus; sie löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol und nicht in Äther. Beim Erhitzen schmilzt sie bei 116° unter Zersetzung.

$C_{16}H_{22}N_4S_4$. Ber. S 32.16. Gef. S 30.60.

Die große Abweichung der Analyse vom theoretischen Werte ist auf die Zersetzung der Substanz beim Trocknen im Vakuum zurückzuführen. Immerhin ist es ersichtlich, daß *o*-Tolidin mit beiden Amidogruppen reagierte, da dem Monodithiocarbamat nur 20.98 % S entsprechen.

Ammonium-piperylen-dithiocarbamat, $CS<^{N:C_5H_{10}}_{S.NH_4}$.

Versetzt man eine Lösung von Piperidin in Schwefelkohlenstoff mit alkoholischem Ammoniak, so scheidet sich diese Verbindung in gelben Nadeln aus, die sich beim Erwärmen auf 130° zersetzen. Es ist erforderlich, einen großen Überschuß an Ammoniak anzuwenden, da sich sonst das von Cahour[1]) beschriebene Piperidonium-piperidyl-dithiocarbamat bildet. Es wurden 35.29 statt 35.96 % S gefunden (ber. für $C_6H_{14}N_2S_2$). Für die Annahme, daß dieser Körper ein Am-

[1]) Diese Berichte **17**, 514 [1884].

monium- und nicht ein Piperidinsalz ist, spricht das Entweichen von Ammoniak beim Zersetzen desselben.

II.

E. Fischer hat bei der Gelegenheit der Entdeckung des Phenylhydrazins dasselbe mit Schwefelkohlenstoff zu Phenylhydrazonium-phenylhydrazyl-dithiocarbamat umgesetzt und schon damals darauf hingewiesen, daß die primären Hydrazine der aromatischen Reihe ein den Fettaminbasen analoges Verhalten zeigen. Phenylhydrazin kann als starke Base auch die Bildung der Dithiocarbamate vermitteln, diese Eigenschaft kommt ihm aber nicht in so hohem Maße zu wie dem Ammoniak.

Phenylhydrazonium-phenyldithiocarbamat,

$$CS<\begin{matrix}NH.C_6H_5\\S.NH_3.NH.C_6H_5\end{matrix}.$$

Aus alkoholischer, besser ätherischer Lösung von Anilin, Phenylhydrazin und Schwefelkohlenstoff scheidet sich dieser Körper aus in weißen, bei 82° schmelzenden Nadeln, die in Wasser unlöslich sind. Die alkoholische Lösung oder das mit Wasser überschichtete Salz zersetzen sich beim Kochen.

$C_{13}H_{15}N_3S_2$. Ber. S 23.04. Gef. S 23.11.

Busch und Ridder[1]) haben aus Phenylsulfocarbazinsäure und Anilin einen Körper dargestellt, der mit diesem isomer ist, sie schreiben ihm folgende Konstitution zu

$$C_6H_5.NH.NH.CS.S.NH_3.C_6H_5.$$

Ob diese beiden Körper wirklich nur isomer oder auch identisch sind, läßt sich zurzeit nicht entscheiden, da dieses Anilinsalz weder analysiert, noch näher beschrieben ist. Erweisen sich beide Substanzen als identisch, was wahrscheinlich ist, dann tritt bei der Einwirkung von schwach basischem Anilin auf die Phenylsulfocarbazinsäure eine Umlagerung ein. Für die dem Phenyl-phenylhydrazoniumdithiocarbamat zugeschriebene Konstitution spricht die Abspaltung von Phenylsenföl, wenn man seine alkoholische Lösung mit Säure versetzt und erwärmt.

Phenylhydrazonium-Benzidin-dithiocarbamat,

$$CS<\begin{matrix}NH.C_6H_4.C_6H_4.NH_2\\S.NH_3.NH.C_6H_5\end{matrix}.$$

Wie schon oben erwähnt, bewirkt Ammoniak beim Benzidin die Bildung eines Bi-dithiocarbamats, indem beide Amidogruppen in Re-

[1]) Diese Berichte **30**, 843 [1897].

aktion treten; die Gegenwart des schwächer basischen Phenylhydrazins führt nur eine Amidogruppe in Dithiocarbamat über. Aus der alkoholischen Lösung der Komponenten scheidet sich schnell diese Verbindung in gelblichen, zu Kugeln vereinigten Krystallen ab, die bei 120° unter Gasentwicklung schmelzen, dann fest werden (Übergang in Thiocarbamid), um wiederum bei 189° zu schmelzen.

$C_{19}H_{20}N_4S_2$. Ber. S 17.4. Gef. S 16.5.

In alkoholischer Lösung verbinden sich Phenylhydrazin mit Piperidin und Schwefelkohlenstoff unter Erwärmen wahrscheinlich zu Phenylhydrazonium-piperylen-dithiocarbamat,

$$CS{<}^{N:C_5H_{10}}_{S.NH_3.NH.C_6H_5},$$

das sich in weißen, bei 128° schmelzenden Krystallen ausscheidet.

$C_{12}H_{19}N_3S_2$. Ber. S 24.16. Gef. S 24.42.

Phenylhydrazonium-*p*-phenylendiamin-dithiocarbamat,

$$CS{<}^{NH.C_6H_4.NH_2}_{S.NH_3.NH.C_6H_5},$$

scheidet sich aus der ätherisch-alkoholischen Lösung der Komponenten in feinen, farblosen Nadeln ab, die bei 109° schmelzen.

$C_{13}H_{16}N_4S_2$. Ber. S 21.9. Gef. S 21.2.

Phenylhydrazin, Tetrahydrochinolin und Schwefelkohlenstoff liefern in ätherischer Lösung ebenfalls ein in sehr feinen Nadeln krystallisierendes, bei 122° schmelzendes Dithiocarbamat, das nicht näher untersucht wurde.

III.

Das Piperidin kann auch die Bildung der Dithiocarbamate der schwachen Amine vermitteln; aber es stellt einen weniger wirksamen Vermittler dar als das Phenylhydrazin oder Ammoniak, da es nicht vermag, alle diejenigen Amine, die bei Gegenwart der beiden letzteren reagieren, in Dithiocarbamate überzuführen.

Piperidonium-phenyldithiocarbamat, $CS{<}^{NH.C_6H_5}_{S.NH_2:C_5H_{10}}$, scheidet sich aus dem Gemische von Piperidin, Anilin und Schwefelkohlenstoff in gelblichen, blättrigen Krystallen aus, die bei 97° schmelzen und beim Kochen ihrer wäßrigen Lösung Phenysenföl abscheiden.

$C_{12}H_{18}N_2S_2$. Ber. S 25.20. Gef. S 24.70.

$$CS{<}^{NH.C_6H_4.NH_2}_{S.NH_2:C_5H_{10}}.$$

Auf analogem Wege wurde aus der alkoholischen Lösung der Komponenten das Piperidonium-*p*-phenylendiamin-dithiocarbamat in farblosen Krystallen erhalten, die bei 114—115° schmelzen.

$C_{12}H_{19}N_3S_2$. Ber. S 24.25. Gef. S 25.02.

IV.

Schon früher habe ich beobachtet, daß das Tetramethylammoniumhydrat die Bildung der Dithiocarbamate schwacher Basen bewirkt, aber in ganz anderer Weise, als die bisher in Betracht gezogenen vermittelnden Basen. Überläßt man eine alkoholische Lösung von Anilin, Schwefelkohlenstoff und Tetramethylammoniumhydrat sich selbst, so scheiden sich nach einigen Tagen zuerst weiße, blättrige Krystalle des Sulfocarbanilids aus; wiederum nach einigen Tagen erscheinen dann dazwischen gelbe Nadeln, und zwar vermehren sich diese in demselben Maße, wie jene verschwinden, und schließlich bleiben nur noch die gelben Nadeln übrig. Erhitzt man die Reaktionsmasse, so geht der gelbe Körper in Lösung, und der beschriebene Vorgang spielt sich wiederholt ab. Wird die gelbe Substanz von den Mutterlaugen abgesondert, so konnte man sie aus Alkohol oder Aceton unverändert umkrystallisieren.

Die schön ausgebildeten Nadeln schmelzen gegen 150°, lösen sich in heißem Alkohol leichter als in kaltem, in Wasser sind sie unlöslich. Beim Kochen mit Wasser oder durch die Behandlung mit Säuren spalten sich Thiocarbanilid und Senföl ab. Mit Alkali bildet sich eine gelbe Lösung unter Abspaltung von Thiocarbanilid. Diese Substanz zersetzt sich schon beim Stehen, wobei Phenylsenfölgeruch auftritt.

Die Analyse stimmt mit folgender Formel überein:

$$CS{<}^{NH.C_6H_5}_{S.N(CH_3)_4} + CS{<}^{NH.C_6H_5}_{NH.C_6H_5}.$$

$C_{24}H_{30}N_4S_3$. Ber. C 61.28, H 6.38, N 11.91, S 20.43.
Gef. » 61.56, » 6.65, » 12.02, » 20.45.

Hr. Dr. Stoiljkowitsch hatte die Liebenswürdigkeit, die Größe des Molekulargewichts nach der Methode der Siedepunktserhöhung zu bestimmen und fand 496 statt der berechneten 470. Dieser Körper ist also zusammengesetzt aus Tetramethylammonium-phenyldithiocarbamat und Thiocarbanilid, wofür auch die erhaltenen Abbauprodukte sprechen.

Chemisches Laboratorium der Universität zu Belgrad.

407. Emil Fromm und H. Höller: Über die Einwirkung von Schwefelammonium auf Ketone.

[Mitteilung aus dem Chem. Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B., Abteilung der philosophischen Fakultät.]

(Eingegangen am 6. Juni 1907; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Engler hat gezeigt[1]), daß Benzophenon durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung in einen geschwefelten bimolekularen Körper übergeht, welchem von jenem Autor die Formel des Disulfids:

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CH.C_6H_5 \\ \vdots \\ S \\ \vdots \\ S \\ \vdots \\ C_6H_5.CH.C_6H_5 \end{array}, \text{ oder Thiopinakons, } \begin{array}{l} (C_6H_5)_2C.SH \\ \quad\quad\;\;\vdots \\ (C_6H_5)_2C.SH \end{array},$$

zugeschrieben wird. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln ist von Engler nicht erbracht worden. Er hat weder durch Reduktion zu einem Mercaptan gezeigt, daß die Formel des Disulfids die berechtigte ist, noch etwa den Nachweis von Sulfhydrylgruppen erbracht, die die andere Formel hätten erklären können.

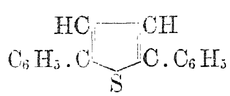
Engler hat dann seine Reaktion auf das Acetophenon[2]) übertragen, in der Erwartung, auch in diesem Falle ein Disulfid oder Thiopinakon zu bekommen. Das Resultat war indessen ein Körper, für den Engler den Schmp. 119.5° angibt und den er für Thioacetophenon oder ein Polymeres desselben hält.

In der Meinung, hier das längst gesuchte zweite stereoisomere Trithioacetophenon[3]) vor sich zu haben, haben Baumann und Fromm die Englerschen Versuche wiederholt und erkannt, daß diesen Versuchen ein prinzipieller Fehler innewohnt, nämlich der, daß Engler die Stoffe, welche er in Händen hatte, trocken destilliert hat. Alle die Stoffe, welche durch die Einwirkung von Schwefelammonium auf Aldehyde und Ketone entstehen, sind aber gegen höhere Temperaturen nicht beständig und zerfallen unter Abspaltung von Schwefel und Schwefelwasserstoff in andere kompliziertere Verbindungen.

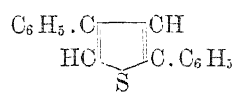
Baumann und Fromm[4]) konnten in der Tat feststellen, daß auch bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Acetophenon bei gewöhnlicher Temperatur das Disulfid, $\begin{array}{c}C_6H_5\\CH_3\end{array}\!\!>CH.S.S.CH<\!\!\begin{array}{c}C_6H_5\\CH_3\end{array}$, entsteht. Sie[4]) haben gezeigt, daß hier in der Tat ein Disulfid und

[1]) Diese Berichte **11**, 922 [1878].
[2]) Diese Berichte **11**, 930 [1878].
[3]) Diese Berichte **28**, 895 [1895].
[4]) Diese Berichte **28**, 907 [1895].

kein Thiopinakon vorliegt, denn es gelang, dieses Disulfid zu dem entsprechenden Mercaptan, dem α-Phenyläthylmercaptan zu reduzieren. Baumann und Fromm[1]) haben endlich gezeigt, daß sowohl dieses Disulfid als auch das Trithioacetophenon, als auch endlich das Anhydrotriacetophenondisulfid, kurz, daß also sämtliche Körper, die bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Acetophenon entstehen, beim Erhitzen auf höhere Temperaturen in Styrol und Schwefel zerfallen und daß bei weiterer Einwirkung der Schwefel das Styrol in die beiden Diphenylthiophene:



und



,

verwandelt.

Nach diesen Untersuchungen war der Körper, den Engler durch sein Verfahren erhalten hatte, ein Gemenge von Diphenylthiophen und Schwefel.

Im übrigen scheinen sich auch die Aldehyde nach den Untersuchungen von Baumann und Fromm[2]) analog gegen Schwefelwasserstoff und Ammoniak zu verhalten, wenigstens geht der Anisaldehyd durch Schwefelammonium in das sog. Anisyldisulfid über.

$$H_3C.O.C_6H_4.CHO \longrightarrow H_3C.O.C_6H_4.CH_2.S.S.CH_2.C_6H_4.OCH_3.$$

So konnte man nach diesen Untersuchungen und den Untersuchungen von Baumann und Fromm über die Trithioaldehyde und Trithioketone feststellen, daß Schwefelwasserstoff in saurer Lösung die Aldehyde bezw. Ketone in Thioaldehyde bezw. Thioketone verwandelt, daß dagegen Schwefelwasserstoff in alkalischer, insbesondere ammoniakalischer Lösung Aldehyde wie Ketone in die geschwefelten Verbindungen verwandelt und dann zu Disulfiden reduziert. In neuerer Zeit haben nun Manchot und Krische sich mit dieser Materie beschäftigt und die Ansicht ausgesprochen, daß bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Ketone vielfach Thiopinakone[3]) und nicht Disulfide entständen, wie dies Baumann und Fromm in der oben erwähnten Arbeit[4]) gezeigt haben. Dafür, daß sie Thiopinakone in Händen hatten, sind diese Autoren indessen den Beweis schuldig geblieben.

Thiopinakone müßten zweiwertige Mercaptane sein, müßten sich in Alkalien lösen, müßten sich zu Disulfiden oxydieren lassen und müßten endlich leicht in Thioäther verwandelt werden können. Von

[1]) Diese Berichte **28**, 900 [1895].
[2]) Diese Berichte **24**, 1455 [1891].
[3]) Ann. d. Chem. **337**, 170 [1904].
[4]) Diese Berichte **28**, 907 [1895].

allen diesen Möglichkeiten, die Existenz der Thiopinakone zu beweisen, haben Manchot und Krische keinen Gebrauch gemacht. In einer späteren Arbeit [1]) haben Manchot und Zahn sich mit der Einwirkung von Schwefelammonium auf Aldehyde beschäftigt und sich hier von der Regel überzeugt, welche schon durch die Arbeiten von Baumann und Fromm bekannt war, nämlich davon, daß Schwefelammonium auch auf die Aldehyde erst schwefelnd und dann reduzierend einwirkt. Dies hat dazu geführt, daß in dieser späteren Arbeit die Ansicht von der Existenz der Thiopinakone eine starke Einschränkung erfahren hat, die sich übrigens nicht auf ein Produkt aus Acetophenon und Schwefelammonium erstreckt.

Manchot und Krische [2]) erheben gegen Baumann und Fromm den Vorwurf, diese letzteren hätten das Produkt, welches Engler aus Acetophenon und Schwefelammonium erhalten hat, nicht herausgearbeitet. Sie geben eine ganz genaue Vorschrift dafür an, wie man ein solches Produkt zu gewinnen hat, analysieren dieses Produkt [3]), für welches sie den Schmp. 118° angeben und erklären dasselbe für das Diphenyldimethylthiopinakon:

$$\frac{C_6H_5}{CH_3}\!>\!C(SH)C(SH)\!<\!\frac{C_6H_5}{CH_3}.$$

Tatsächlich haben aber Baumann und Fromm [4]) früher dasselbe Produkt in Händen gehabt und gezeigt, daß es ein Gemenge ist und zwar ein Gemenge von elementarem Schwefel und α,β'-Diphenylthiophen. Um indessen auch diesen Einwand von Manchot, Krische und Zahn endgültig zu entkräften, haben wir die Versuche von Manchot und Krische genau in der von diesen Autoren angegebenen Weise [5]) wiederholt.

500 ccm absoluten Alkohols wurden zunächst mit trocknem Ammoniakgas und dann mit Schwefelwasserstoff gesättigt; darauf wird eine Lösung von 50 g Acetophenon in 100 ccm absoluten Alkohols zugegeben und die Mischung verschlossen unter öfterem Umschütteln 14 Tage lang stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Lösung in einer geräumigen Flasche mit dem 3—4-fachen Volumen Wasser verdünnt und die milchige Flüssigkeit ausgeäthert und ausgesalzen. Nach dem Abdestillieren des Äthers und eines Teiles des Alkohols wird unter Atmosphärendruck destilliert, wobei zunächst der Rest des Alkohols und Wasser übergehen. Von etwa 100° ab tritt eine Zersetzung des Kolbeninhalts ein, welche übrigens Manchot und Krische nicht erwähnen; es entweichen große Mengen von Schwefelwasserstoff, während übelriechende Zersetzungsprodukte (Äthylbenzol, Thioacetophenon) übergehen.

---

[1]) Ann. d. Chem. **345**, 315 ff. [1906].
[2]) Ann. d. Chem. **337**, 170 [1904].
[3]) Schwefelbestimmung fehlt.
[4]) Diese Berichte **28**, 910 [1895].
[5]) Ann. d. Chem. **337**, 186.

Nachdem die Temperatur auf 200° gestiegen ist, wird der Rückstand, genau nach den Vorschriften von Manchot und Krische, der Destillation im Vakuum unterworfen. Dabei geht zwischen 130—240° ein rotes Öl über, das in der Vorlage sofort erstarrt. Durch Umkrystallisieren der erstarrten Masse aus verdünntem Alkohol erhält man nun in der Tat einen Körper, der einen ähnlichen Schmelzpunkt zeigt, wie ihn Manchot und Krische angegeben haben. Manchot und Krische gaben 118° an, Engler hat 119.5° beobachtet, wir selbst fanden 119—120°.

Es genügt indessen, den Körper nur einmal unter das Mikroskop zu bringen, um zu erkennen, daß man es mit einem Gemenge von organischer Verbindung und elementarem Schwefel zu tun hat. Man erkennt ganz leicht neben den hellgefärbten Krystallen der organischen Verbindung die dunkelgefärbten oktaedrischen Schwefelkrystalle.

Es ist übrigens eine häufig gemachte Erfahrung, daß elementarer Schwefel, welcher einer organischen Verbindung beigemengt ist, durch Umkrystallisieren nur äußerst schwer von der organischen Substanz zu trennen ist. Der Schwefel geht in fast alle gebräuchlichen Lösungsmittel, auch mäßig verdünnten Alkohol, mit über und fällt beim Erkalten fast immer mit der organischen Verbindung aus.

Obwohl nach allen diesen Beobachtungen kein Zweifel mehr darüber obwalten kann, daß Manchot und Krische ein Gemenge in den Händen gehabt und analysiert haben, so haben wir dennoch eine Schwefelbestimmung ausgeführt, welche Werte ergab die den Berechnungen von Manchot und Krische sehr nahe kommen.

0.1127 g Sbst.: 0.1739 g $BaSO_4$.

Thiopinakon. Ber. S 23.36. Gef. S 21.19.

Obwohl also, wie oben gezeigt worden ist, ein Gemenge vorliegt, so kommt dessen Schwefelgehalt doch dem für das Thiopinakon berechneten ziemlich nahe, so daß es begreiflich ist, daß auch die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen von Manchot und Krische Werte ergeben haben, die auf Thiopinakon stimmen.

Es ist oben bereits erwähnt worden, daß es fast unmöglich ist, Schwefel, der organischen Verbindungen beigemengt ist, von diesen durch Krystallisationen zu trennen.

Es gibt indessen ein ganz einfaches Mittel, den Schwefel aus den in Wasser und Alkalien unlöslichen Substanzen zu entfernen, nämlich farbloses Schwefelammonium. Wenn man eine wäßrige Ammoniaklösung mit Schwefelwasserstoff sättigt, den durch Schwefel verunreinigten Körper hineinbringt, wiederholt durchschüttelt und dann über Nacht stehen läßt, so erhält man nach dem Abfiltrieren und Aus-

waschen mit warmem Wasser ein Produkt, das sich unter dem Mikroskop als vollkommen rein und schwefelfrei erweist. Der Schmp. von 124° ist der des reinen α,β'-Diphenylthiophens. Daß dieser Körper wirklich vorliegt, wird außerdem durch die Analysen bestätigt.

0.1092 g Sbst.: 0.3238 g CO_2, 0.0514 g H_2O. — 0.0969 g Sbst.: 0.0973 g $BaSO_4$.

Diphenylthiophen, $C_{16}H_{12}S$. Ber. C 81.36, H 5.09, S 13.56.
Gef. » 80.87, » 5.26, » 13.79.

Eine Wiederholung dieser Versuche ergab genau dieselben Resultate, nur etwas bessere Ausbeuten, weil man in diesem Falle kleinere Mengen auf einmal verarbeitete und auch den im Destillationskolben verbliebenen Rückstand durch Extraktion verwertete.

Sowohl das reine Diphenylthiophen, als auch das mit Schwefel verunreinigte Produkt zeigen beide die Laubenheimersche Thiophenreaktion [1]), allerdings nicht eben sehr deutlich.

Der von Manchot und Krische beschriebene Körper, der als Dimethyldiphenylthiopinakon angesprochen worden ist, ist somit weiter nichts als ein Gemenge des bereits von Baumann und Fromm dargestellten α,β'-Diphenylthiophens mit Schwefel. Demnach ist bisher kein einziges Thiopinakon nachgewiesen und dieser Name ist daher aus der Literatur zu streichen.

---

408. Emil Fromm und H. Höller: Über Thioderivate der Ketone. V. Mitteilung [2]): Duplobenzylidenthioaceton, ein Körper mit ungewöhnlichen Additionsfähigkeiten.

[Mitteilung aus dem Chem. Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B., Abteilung der philosoph. Fakultät.]

(Eingegangen am 6. Juni 1907; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Baumann und Fromm haben die Thioketone dargestellt, welche bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Salzsäure auf Monoketone (Aceton und Acetophenon) entstehen. Fromm und Ziersch [2]) haben die Einwirkung derselben Reagenzien auf 1.3-Diketone studiert. Ungesättigte Ketone sind bisher noch nicht in den Kreis dieser Unter-

[1]) Diese Berichte **8**, 224 [1875]; V. Meyer, diese Berichte **16**, 1624 [1883].

[2]) Vergl. Baumann und Fromm, diese Berichte **22**, 1035, 2592 [1889], sowie **28**, 895 [1895]; Fromm und Ziersch, diese Berichte **34**, 3599 [1906].

suchungen gezogen worden, daher versuchte man in der vorliegenden Arbeit, Benzylidenaceton in das entsprechende Thioketon überzuführen.

Wird eine alkoholische Lösung von Benzylidenaceton erst mit Schwefelwasserstoff und dann mit Salzsäuregas gesättigt, so ergibt sich ein in Alkohol leicht löslicher, dunkel gefärbter Stoff, der bisher allen Krystallisations- und Reinigungsversuchen getrotzt hat.

Einen gut krystallisierenden und leicht zu reinigenden Stoff erhält man aber, wenn man 40 g Benzylidenaceton in kaltem Alkohol auflöst, in die Lösung erst trocknes Ammoniakgas und dann unter Eiskühlung Schwefelwasserstoff einleitet. Die neue Verbindung scheidet sich zugleich mit Schwefelammonium als Krystallbrei ab. Man filtriert, wäscht den Filterrückstand zur Entfernung des Schwefelammoniums mit Wasser und krystallisiert den Rückstand mehrmals aus Alkohol um. Die neue Verbindung enthält Krystallalkohol, verwittert leicht an der Luft und verliert den Alkohol beim Trocknen vollständig. Sie löst sich leicht in heißem Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform und schmilzt alkoholfrei bei 132.5°.

0.1077 g Sbst. brachten in 10 g Naphthalin 0.24° Schmelzpunktserniedrigung hervor.

$C_{20}H_{22}S_2$. Mol.-Gew. Ber. 326.

$C_{20}H_{20}S_2$. Mol.-Gew. Ber. 324. Gef. 314.

0.1425 g Sbst.: 0.3861 g CO_2, 0.0823 g H_2O. — 0.1399 g Sbst.: 0.1992 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{20}S_2$. Ber. C 74.01, H 6.22, S 19.77.
$C_{20}H_{22}S_2$. » » 73.60, » 6.76, » 19.64.
Gef. » 73.90, » 6.44, » 19.51.

Nach den Erfahrungen, die bisher mit der Einwirkung von Schwefelammonium auf die Ketone gemacht worden sind[1]), sollte man annehmen, daß in diesem neuen Stoffe ein Disulfid vorliege:

$$C_6H_5.CH:CH.CO.CH_3 \longrightarrow C_6H_5.CH:CH.CH(CH_3).S.S.CH(CH_3).CH:CHC_6H_5.$$

Die oben angeführten Analysen stimmen auch in der Tat ebenso wie die Molekulargewichtsbestimmung auf einen solchen Körper $C_{20}H_{22}S_2$, stimmen allerdings auch auf eine Verbindung $C_{20}H_{20}S_2$.

Ein ungesättigtes Disulfid der oben erwähnten Formel sollte Brom addieren. In der Tat ließ sich eine Addition von Brom auch feststellen, wenn es auch nicht gelungen ist, das leicht zersetzliche Additionsprodukt zu fassen.

Um die Formel $C_{20}H_{22}S_2$ des Disulfids endgültig zu beweisen, mußte man versuchen, dasselbe durch Reduktion in das zugehörige ungesättigte Mercaptan, $C_6H_5.CH:CH.CH(SH).CH_3$, überzuführen.

[1]) Vergl. vorstehende Arbeit.

Der Verlauf solcher Reduktionsversuche zeigte aber klar, daß man es sicher nicht mit einem Disulfid, $C_{20}H_{22}S_2$, zu tun habe, sondern mit einer Verbindung $C_{20}H_{20}S_2$, welche wir Duplobenzylidenthioaceton nennen wollen.

Am besten zeigte dies der Verlauf von Versuchen, das Duplobenzylidenthioaceton mit Zinkstaub und Eisessig zu reduzieren. Hierbei ergab sich nämlich, daß das Ausgangsmaterial dieselben Produkte lieferte, gleichviel, ob man seine alkoholische, mit Eisessig versetzte Lösung für sich oder mit Zinkstaub 2 Stunden lang kochte. Hieraus darf man natürlich ohne weiteres schließen, daß die Umwandlungsprodukte keine Reduktionsprodukte sind. Als Umwandlungsprodukte entstehen aber bei dieser Behandlung Schwefelwasserstoff, ein fester und ein flüssiger Körper.

Versetzt man das Reaktionsprodukt mit etwas Wasser, so fällt der feste Körper aus, welcher aus Alkohol umkrystallisiert bei 186.5° schmilzt und nach Molekulargewichtsbestimmung und Analysen der Formel $C_{20}H_{20}OS + \frac{1}{2}H_2O$ entspricht. Wir nennen diesen Körper Duplobenzylidenthiooxyaceton.

0.2123 g Sbst. ergaben in 10.957 g Naphthalin eine Schmelzpunktserniedrigung von 0.43°.

$C_{20}H_{20}OS + \frac{1}{2}H_2O$. Mol.-Gew. Ber. 317. Gef. 315.

0.1122 g Sbst.: 0.3084 g CO_2, 0.0752 g H_2O. — 0.1353 g Sbst.: 0.0972 g $BaSO_4$. — 0.1178 g Sbst.: 0.3243 g CO_2, 0.0787 g H_2O.

$C_{20}H_{20}OS + \frac{1}{2}H_2O$.	Ber. C 75.66,	H 6.67,	S 10.11,	O 7.56.
	Gef. » 74.96, 75.08,	» 7.50, 7.47,	» 9.86.	

Wie das halbe Molekül Wasser gebunden ist, ob als Konstitutions- oder festhaftendes Krystallwasser, ist nicht zu entscheiden. Jedenfalls war es nicht möglich, durch längeres Erhitzen auf 115° einen Gewichtsverlust zu erzielen.

Derselbe Körper entsteht übrigens auch bei der Einwirkung anderer Säuren (HCl, HBr, HNO_3, H_2SO_4) auf alkoholische Lösungen des Duplobenzylidenthioacetons.

Engt man das Filtrat vom Duplobenzylidenthiooxyaceton stark ein, so scheidet sich am Boden des Gefäßes ein gelbes Öl aus, welches zwar nicht ganz rein erhalten, aber dennoch als Benzylidenaceton erkannt wurde.

In Eisessig gelöst und mit Phenylhydrazin versetzt liefert das Öl das Benzylidenaceton-phenylhydrazon, $C_{16}H_{16}N_2$, vom Schmp. 156° (Emil Fischer gibt 157° an[1]), Knorr[2]) findet 156°).

0.1380 g Sbst.: 14.75 ccm N (18.5°, 735 mm).

$C_{15}H_{16}N_2$. Ber. N 11.86. Gef. N 11.91.

[1]) Diese Berichte **17**, 576 [1884]. [2]) Diese Berichte **20**, 1099 [1887].

Das Duplobenzylidenthioaceton wird also durch Kochen mit Eisessig in zwei Phasen gespalten. In der ersten Phase entsteht Duplobenzylidenthiooxyaceton:

$$C_{20}H_{20}S_2 + 1\,{}^1/_2\,H_2O = C_{20}H_{20}OS,\ {}^1/_2\,H_2O + 2\,H_2S.$$

In der zweiten Phase aber entsteht Benzylidenaceton:

$$C_{20}H_{20}S_2 + 2\,H_2O = 2\,C_{10}H_{10}O + 2\,H_2S.$$

Diese letztere Spaltung ist ein zwingender Beweis gegen die oben erwähnte Disulfidformel. Bei der Spaltung eines solchen Disulfids hätte niemals Benzylidenaceton, sondern stets nur der diesem Keton entsprechende sekundäre Alkohol entstehen dürfen:

$$C_6H_5.CH:CH.CH(CH_3).S.S.CH(CH_3).CH:CH.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.CH:CH.CH(OH).CH_3.$$

Demnach entspricht also das Duplobenzylidenthioaceton nicht der Formel $C_{20}H_{22}S_2$, sondern der Formel $C_{20}H_{20}S_2$ und es fragt sich nun, welcher Konstitutionsformel dieser Stoff entsprechen möge.

Da, wie in der vorstehenden Arbeit gezeigt worden ist, Schwefelammonium auf Ketone erst schwefelnd und dann reduzierend einwirkt, so konnte man zu der Annahme kommen, daß im besonderen Falle des Benzylidenacetons die Wirkung des Schwefelammoniums bei der ersten Phase stehen geblieben sei:

$$C_4H_5.CH:CH.CO.CH_3 \longrightarrow C_6H_5.CH:CH.CS.CH_3.$$

Für diese Annahme spricht eine von Harries[1]) vertretene Regel, welche durch zahlreiche Beobachtungen gestützt ist und nach welcher bei der Reduktion α, β-ungesättigter Ketone eher die Doppelbindung als die Carbonylgruppe angegriffen wird. Es würde einer Erweiterung dieser Regel entsprechen, daß Schwefelammonium nicht imstande ist, das Thioketon zum Disulfid zu reduzieren, da es ja nicht einmal die Doppelbindung angreift. Der neue Körper würde also ein Benzylidenthioaceton darstellen und wäre, weil er, wie oben erwähnt, bimolekular ist, als Duplobenzylidenthioaceton:

$C_6H_5.CH:CH.C.CH_3$
S<>S ,
$C_6H_5.CH:CH.C.CH_3$

anzusprechen. Zu einer anderen, allerdings etwas weniger wahrscheinlichen Formulierung gelangt man, wenn man Beobachtungen zu Rate zieht, welche Posner bei der Einwirkung von Mercaptanen auf α, β-ungesättigte Ketone in Gegenwart von Salzsäure gemacht hat. Posner fand[2]), daß Benzylmercaptan und Amylmercaptan auf Benzylidenaceton

[1]) Ann. d. Chem. **330**, 212 [1904]. [2]) Diese Berichte **35**, 804 [1902].

derart einwirken, daß drei Mercaptanreste in das Molekül des Ketons eintreten:

$$C_6H_5.CH(SR).CH_2.C(SR)_2.CH_3.$$

Es findet also in diesen Fällen Mercaptolbildung und Addition des Mercaptans an der doppelten Bindung statt. Bei der Einwirkung von Phenylmercaptan auf Benzylidenaceton konnte Posner nachweisen, daß neben einem Produkt, welches analog dem oben erwähnten drei Mercaptanreste enthält, auch ein weiteres Produkt entsteht, das nur einen Mercaptanrest enthält. Dies letztere Produkt ist so zustande gekommen, daß Phenylmercaptan nur an die doppelte Bindung angelagert worden ist: $C_6H_5.CH(SC_6H_5).CH_2.CO.CH_3$. Man könnte nun annehmen, daß Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung analog auf Benzylidenaceton einwirkt und sich nur an die Doppelbindung anlagert: $C_6H_5.CH(SH).CH_2.CO.CH_3$. Dann müßte man allerdings die weitere Annahme machen, daß 2 Moleküle dieses primären Produkts in einer tautomeren Form Wasser abspalten könnten. So käme man zu der folgenden Formulierung des Duplobenzylidenthioacetons,

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CH.CH:C.CH_3 \\ \quad\; S \qquad\; S \\ CH_3.C:CH.\;CH.C_6H_5. \end{array}$$

Wir sind zurzeit noch nicht imstande, eine endgültige Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln zu treffen, halten aber einstweilen die erste Formel des Duplobenzylidenthioacetons für die wahrscheinlichere, und zwar, weil sie die oben beschriebene Umwandlung des Duplobenzylidenthioacetons in Duplobenzylidenthiooxyaceton:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH:CH.C.CH_3 \\ \qquad\qquad S{<}{>}S \\ C_6H_5.CH:CH.C.CH_3 \end{array} + 1\,{}^1/_2H_2O = \begin{array}{l} C_6H_5.CH:CH.C.CH_3 \\ \qquad\qquad S{<}{>}O \\ C_6H_5.CH:CH.C.CH_3 \end{array} + {}^1/_2H_2O + H_2S,$$

und die weitere Umwandlung dieses Körpers in Benzylidenaceton:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH:CH.C.CH_3 \\ \qquad\qquad S{<}{>}O \\ C_6H_5.CH:CH.C.CH_3 \end{array} + H_2O = 2\,C_6H_5.CH:CH.CO.CH_3 + H_2S,$$

am einfachsten erklärt.

Additionsreaktionen.

Das Duplobenzylidenthioaceton zeigt außerordentlich merkwürdige Additionsreaktionen, auf welche wir zuerst aufmerksam wurden, als wir versuchten, unser vermeintliches Disulfid zu reduzieren und infolgedessen auf das Thioketon Zink und Salzsäure einwirken ließen.

Die Produkte, welche bei dieser Reaktion entstanden, waren keine Reduktionsprodukte, was schon allein daraus hervorgeht, daß man dieselben Produkte auch bei Abwesenheit von Zink erhält.

Läßt man in eine warme alkoholische Lösung des Duplobenzylidenthioacetons verdünnte Salzsäure (10 %) eintropfen, so scheidet sich sofort ein Gemenge zweier Körper aus. Man trennt diese Körper am besten durch Extraktion mit Äther im Soxhletschen Apparat. In Äther löslich ist eine Verbindung vom Schmp. 186.5°, welche mit dem oben erwähnten Duplobenzylidenthiooxyaceton identisch ist; unlöslich in Äther ist ein Stoff, welcher bei 229° schmilzt und merkwürdigerweise chlorhaltig ist. Die Analysen ergaben, daß unser Stoff durch Addition von je einem Molekül Salzsäure und Wasser entstanden ist und wir bezeichnen denselben daher als Duplobenzylidenthioaceton-hydrathydrochlorid.

0.1814 g Sbst.: 0.4179 g CO_2, 0.1157 g H_2O. — 0.1784 g Sbst.: 0.4152 g CO_2, 0.1024 g H_2O. — 0.2064 g Sbst.: 0.2549 g $BaSO_4$, 0.0778 g AgCl. — 0.2189 g Sbst.: 0.2710 g BaO_4. — 0.1878 g Sbst.: 0.4322 g CO_2, 0.1180 g H_2O. — 0.2134 g Sbst.: 0.2657 g $BaSO_4$, 0.0805 g AgCl.

$C_{20}H_{20}S_2.HCl.H_2O$.

Ber.	C 63.37,	H 6.12,	S 16.93,
Gef.	» 62.83, 63.46, 62.77,	» 7.14, 6.37, 6.66,	» 16.96, 17.00, 17.10.
	Ber.	Cl 9.36,	O 4.22.
	Gef.	» 9.32, 9.33.	

Die ersten vier Bestimmungen sind ausgeführt mit einem Material, das durch Extraktion mit salzsäurehaltigem, starkem Alkohol gereinigt war. Das Material für die letzten beiden Bestimmungen ist durch die oben erwähnte Ätherextraktion gereinigt. Das Hydratchlorid ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich und kann scheinbar nur aus 50-prozentigem Alkohol umkrystallisiert werden. Hierbei zersetzt sich indessen die Substanz, zwar sehr langsam aber merkbar, wie aus den folgenden Bestimmungen hervorgeht:

$C_{20}H_{20}S_2.HCl.H_2O$.	Ber.	C 63.37,	H 6.12,	S 16.93,	Cl 9.36.
einmal krystallisiert	gef.	» 65.02,	» 7.92,	» 17.25,	» 8.01.
zweimal »	»	» 64.52,	» 7.85,	» 17.41,	» 8.01.
dreimal »	»	» 65.01,	» 7.70,	» —,	» —.
viermal »	»	» 66.33,	» 7.55,	» 13.54,	» 3.84.

Wendet man statt verdünnter, wäßriger Salzsäure trockne, gasförmige Salzsäure an, die man in die absolut-ätherische Lösung des Duplobenzylidenthioacetons einleitet, so scheint nur ein Molekül Salzsäure addiert zu werden.

0.1271 g Sbst.: 0.3105 g CO_2, 0.0823 g H_2O. — 0.1476 g Sbst.: 0.1858 g $BaSO_4$, 0.0548 g AgCl.

$C_{20}H_{20}S_2.HCl$.	Ber.	C 66.53,	H 5.87,	S 17.77,	Cl 9.83.
	Gef.	» 66.63,	» 7.24,	» 17.28,	» 9.18.

Dies wasserfreie Duplobenzylidenthioaceton-hydrochlorid schmilzt bei 208° und mußte als Rohprodukt analysiert werden, weil

es bei jedem Reinigungsversuch, z. B. schon beim Schütteln mit Benzol, Wasser aufnimmt und in das oben erwähnte Hydrathydrochlorid übergeht.

Versuche, an das Duplobenzylidenthioaceton gleichzeitig Schwefelwasserstoff und Salzsäure (statt Wasser und Salzsäure) zu addieren, hatten nicht den gewünschten Erfolg, denn es entstanden nur die oben bereits erwähnten Chlorhydrate, auch dann, wenn in wasserfreien Lösungen gearbeitet wurde. Dagegen gelingt es leicht, statt der Salzsäure andere anorganische Säuren einzuführen.

So erhält man bei der Verwendung von 10-prozentiger Bromwasserstoffsäure neben dem bereits erwähnten Duplobenzylidenthiooxyaceton vom Schmp. 186.5° das Duplobenzylidenthioacetonhydrathydrobromid, welches nach der Ätherextraktion bei 230° schmilzt.

0.1666 g Sbst.: 0.1856 g $BaSO_4$, 0.0732 g AgBr.

$C_{20}H_{20}S_2.HBr.H_2O$. Ber. S 15.15, Cl 18.89.

Gef. » 15.30, » 18.70.

So erhält man ferner bei der Verwendung von verdünnter Schwefelsäure wieder neben dem Körper vom Schmp. 186.5° das Duplobenzylidenthioaceton-hydratsulfat vom Schmp. 177° nach der Ätherextraktion.

I. 0.1100 g Sbst.: 0.2211 g CO_2, 0.0567 g H_2O. — II. 0.1642 g Sbst.: 0.3240 g CO_2, 0.0850 g H_2O. — II. 0.1745 g Sbst.: 0.3468 g CO_2, 0.0867 g H_2O. — I. 0.1219 g Sbst.: 0.1865 g $BaSO_4$. — II. 0.1667 g Sbst.: 0.2549 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{20}S_2.H_2SO_4.H_2O$.

Ber. C 54.50, H 5.49, S 21.84, O 18.17.

Gef. » 54.82, 53.82, 54.20, » 5.77, 5.79, 5.56, » 21.01, 21.00.

Auch verdünnte Salpetersäure wirkt auf das Duplobenzylidenthioaceton ein. Auch in diesem Falle entsteht das mehrfach erwähnte Duplobenzylidenthiooxyaceton vom Schmp. 186.5° und ein zweiter in Äther unlöslicher Körper, der bei 197° schmilzt. Dieser letztere Körper ist indessen nicht analog den vorher erwähnten zusammengesetzt und entspricht also nicht der Formel eines Duplobenzylidenthioacetonnitrathydrats, sondern vielmehr der Formel eines Duplobenzylidenthioaceton-nitrits, $C_{20}H_{20}S_2.N_2O_3$.

0.1363 g Sbst.: 0.2986 g CO_2, 0.0642 g H_2O. — I. 0.2090 g Sbst.: 0.2441 g $BaSO_4$. — II. 0.1518 g Sbst.: 0.1766 g $BaSO_4$. — III. 0.1630 g Sbst.: 0.1882 g $BaSO_4$. — I. 0.2767 g Sbst.: 16.8 ccm (N 18.5°, 745 mm). — II. 0.2478 g Sbst.: 16 ccm N (18°, 750 mm). — III. 0.2671 g Sbst.: 15.8 ccm N (18°, 755 mm).

$C_{20}H_{20}S_2.N_2O_3$.

Ber. C 59.95, H 5.04, S 16.20, N 7.00, O 11.99.

Gef. » 59.75, » 5.27, » 16.04, 15.97, 15.85, » 6.97, 7.36, 6.76.

Nach diesen Analysen muß man wohl annehmen, daß die Salpetersäure einen Teil des Thioketons oxydiert hat und dabei selber zu N_2O_3 reduziert worden ist. Wenn dies der Fall war, so mußte das oben erwähnte Nitrit salpetrige Säure enthalten.

Daß in der Tat eine Addition von salpetriger Säure vorliegt, läßt sich auf folgende Weise zeigen. Man kocht das Duplobenzylidenthioacetonnitrit einige Minuten lang mit konzentriertem, wäßrigem Ammoniak. Engt man die ammoniakalische Lösung nach dem Abfiltrieren stark ein, so erhält man beim Versetzen mit Jodkalium und Stärkelösung eine sehr intensive Blaufärbung, wodurch die Anwesenheit von salpetriger Säure erwiesen ist.

So addiert also Duplobenzylidenthioaceton = D verschiedene anorganische Säuren. Essigsäure wird, wie wir oben gesehen haben, nicht addiert, sondern wirkt lediglich spaltend. Die beobachteten Additionsprodukte sind:

$D + HCl + H_2O$,	Schmp. 229°,
$D + HBr + H_2O$,	» 230°,
$D + H_2SO_4 + H_2O$,	» 177°,
$D + N_2O_3$,	» 197°.

Alle Additionsprodukte schmelzen unter starker Zersetzung, alle sind unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln und beständig gegen kaltes Wasser. Nur bei längerem Kochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol spalten diese Additionsprodukte einen Teil ihrer Säure, gleichzeitig aber auch einen Teil ihres Schwefels wieder ab.

Es ist wohl ohne weiteres ersichtlich, daß sich diese Additionsprodukte wesentlich von den Additionsprodukten anorganischer Säuren und α,β-ungesättigter Ketone unterscheiden. Diese letzteren sind von Claisen und Ponder[1]) entdeckt, von Baeyer und Villiger[2]) und auch von Vorländer und Mumme[3]) studiert worden.

Während die Additionsprodukte des Duplobenzylidenthioacetons aus verdünnten alkoholischen Lösungen durch verdünnte Säuren ausgefällt werden, kommen die Additionsprodukte der α,β-ungesättigten Ketone nur zustande, wenn diese Ketone trocken mit rauchender oder gasförmiger Salzsäure behandelt werden.

Die Additionsprodukte des Duplobenzylidenthioacetons sind farblos, die der ungesättigten Ketone gefärbt; die ersteren sind beständig gegen kaltes Wasser, die letzteren außerordentlich unbeständig; die ersteren sind meist wasserhaltig, die letzteren meist wasserfrei.

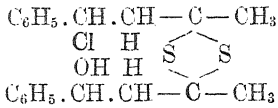
---

[1]) Ann. d. Chem. **223**, 142 [1884].

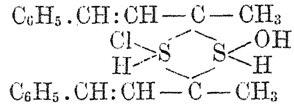
[2]) Diese Berichte **34**, 2679, 2694 [1901].

[3]) Diese Berichte **36**, 1470, 3528 [1903]; **37**, 3364 [1904].

Immerhin wird sich bei den Additionsprodukten des Duplobenzylidenthioacetons dieselbe Frage erheben, welche bei den Additionsprodukten der α, β-ungesättigten Ketone erhoben worden ist, nämlich die Frage, ob die Addition an doppelten Bindungen (Formel A) oder ob die Addition an den Schwefelatomen (Formel B) stattgefunden hat.



(Formel A)



(Formel B)

Verdünnte Säuren und Wasser werden zwar im allgemeinen nicht an doppelte Bindungen addiert (Formel A). Es scheinen indessen doch gelegentlich solche Fälle vorzukommen. So beobachteten Kostanecki und Stoppani[1]), daß gewisse Chalkone beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in Flavanone übergehen, und nehmen an, daß dabei in erster Phase Additionsprodukte von Wasser an die Chalkone gebildet würden.

Die Formel B würde ihre Analogien in den in neuerer Zeit öfter diskutierten Oxonium- und Thioniumverbindungen finden; daß solche bei der Einwirkung verdünnter Säuren entstünden, ist bisher indessen nicht bekannt geworden.

Gegen die Formel B kann man übrigens auch den Umstand ins Feld führen, daß keine der Verbindungen, welche die Gruppierung $>C<^{S}_{S}>C<$ enthalten, jemals Neigung gezeigt hat, irgend welche Säuren zu addieren. Hierher gehört das das Duplosulfaceton von Wislicenus[2]), hierher gehört ferner das Tetraäthenylhexasulfid von Baumann und Bongartz[3]) und von Fromm und Mangler[4]), hierher gehören endlich die Thioderivate der Acetylacetone von Fromm und Ziersch[5]).

Man konnte hoffen, durch Spaltungsreaktionen Aufschluß über die Art der Säureadditionsprodukte zu bekommen. In der Tat werden alle diese Additionsprodukte durch kochende, verdünnte Alkalien oder Alkalicarbonate glatt gespalten. Kocht man irgend eines der unlöslichen Additionsprodukte wenige Minuten mit verdünntem Alkali, so geht die Substanz zwar nicht in Lösung, wird aber dennoch verändert. Das Säureadditionsprodukt, welches vorher unlöslich in Alkohol war,

[1]) Diese Berichte **37**, 787 [1904].

[2]) Ztschr. f. prakt. Chem. **1869**, 224.

[3]) Diese Berichte **19**, 2882 [1886].

[4]) Diese Berichte **34**, 204 [1901].

[5]) Diese Berichte **39**, 3599 [1906].

ist nunmehr alkohollöslich geworden. Alle Säureadditionsprodukte geben übrigens dasselbe Spaltungsprodukt, welches aus Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmp. 152° krystallisiert und der Formel $C_{20}H_{20}S_2, H_2O$ eines Duplobenzylidenthioaceton-hydrats entspricht.

0.1553 g Sbst. brachten in 10 g Naphthalin eine Schmelzpunktserniedrigung von 0.32° hervor.

$C_{20}H_{20}S.H_2O$. Ber. M. 342. Gef. M 340.

0.1235 g Sbst.: 0.3185 g CO_2, 0.0747 g H_2O. — 0.0988 g Sbst.: 0.2531 g CO_2, 0.0598 g H_2O. — 0.1363 g Sbst.: 0.1873 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{20}S_2, H_2O$.	Ber.	C 70.11,	H 6.48,	S 18.73,	O 4.67.
	Gef.	» 70.34, 69.87,	» 6.70, 6.72,	» 18.87.	

Die Ausbeuten an diesem Hydrat sind keineswegs gute, da dasselbe durch kochendes Alkali weiter zerlegt wird; kocht man längere Zeit mit Alkali, so wird sehr viel Schwefelwasserstoff abgespalten, und man kann im Reaktionsprodukt Benzaldehyd und Aceton nachweisen. Im übrigen enthält auch das Duplobenzylidenthioacetonhydrat noch den unveränderten Rest des Benzylidenacetons, denn es wird durch dauerndes Kochen mit alkoholischer Essigsäure in Schwefelwasserstoff und Benzylidenaceton gespalten.

Das Benzylidenaceton wurde auch in diesem Falle in Gestalt seines Phenylhydrazons vom Schmp. 156° isoliert.

0.0744 g Sbst.: 7.8 ccm N (18.5°, 732.5 mm).

$C_{16}H_{16}N_2$. Ber. N 11.86. Gef. N 11.64.

Ein Versuch, das Duplobenzylidenthioacetonhydrat nach Schotten-Baumann zu benzoylieren, verlief resultatlos, indem dabei das Ausgangsmaterial unverändert wieder gewonnen wurde.

Dagegen gelingt es außerordentlich leicht, das Duplobenzylidenthioacetonhydrat in die oben beschriebenen Säureadditionsprodukte zurückzuverwandeln; es genügt, den Körper in Alkohol zu lösen und eine verdünnte Säure, z. B. Salzsäure, zuzusetzen, um augenblicklich einen Niederschlag des oben erwähnten Chlorhydrathydrates zu erhalten.

Demnach verlaufen also die Reaktionen nach den folgenden Gleichungen:

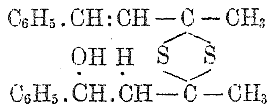
$$C_{20}H_{20}S_2.HCl.H_2O + KOH = C_{20}H_{20}S_2.H_2O + KCl + H_2O$$

und

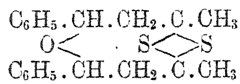
$$C_{20}H_{20}S_2.H_2O + HCl = C_{20}H_{20}S_2.HCl.H_2O.$$

Man wird kaum Schwierigkeiten haben, diese Reaktionen mit der oben erwähnten Thioniumformel B in Einklang zu bringen, sie würden aber auch nicht gegen die andere Formel A sprechen. Es ist nichts Auffälliges, daß aus einem Halogensubstitutionsprodukt durch

Alkali Halogenwasserstoff unter Erzeugung einer doppelten Bindung abgespalten wird:



Daß die Hydroxylgruppe dieses Körpers nicht benzoyliert werden kann, könnte man vielleicht dadurch erklären, daß sie durch innere Addition verschwunden ist:



Immerhin bleibt es auffällig, daß diese ätherartige Sauerstoffbindung so leicht durch kalte verdünnte Säuren gesprengt werden sollte.

Dennoch wird kaum etwas anderes übrig bleiben als eine derartige Annahme, wenn man den Verlauf der Spaltung der Säureadditionsprodukte durch Ammoniak mit berücksichtigt.

Auch durch kochendes Ammoniak werden sämtliche Säureadditionsprodukte gespalten, auch in diesem Falle liefern sie alle dasselbe Reaktionsprodukt, welches aus Alkohol in schönen Nadeln oder Spießen vom Schmp. 142° krystallisiert. Dieses neue Spaltungsprodukt ist merkwürdigerweise stickstoffhaltig und entspricht der Formel $C_{20}H_{20}S_2.NH_3$ eines Ammoniakadditionsproduktes des Duplobenzylidenthioacetons.

0.1619 g Sbst. brachten in 10 g Naphthalin eine Schmelzpunkterniedrigung von 0.39° hervor.

$C_{20}H_{20}S_2.NH_3$. Ber. M 341. Gef. M 291.

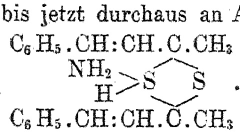
0.1143 g Sbst.: 0.2948 g CO_2, 0.0730 g H_2O. — 0.1055 g Sbst.: 0.1463 g $BaSO_4$. — 0.2342 g Sbst.: 9.2 ccm N (34°, 745 mm).

$C_{20}H_{20}S_2.NH_3$. Ber. C 70.32, H 6.79, S 18.79, N 4.11.
Gef. » 70.36, » 7.14, » 18.99, » 4.06.

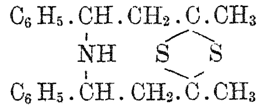
Auch dieses Ammoniakadditionsprodukt läßt sich nicht benzoylieren, auch dieses Ammoniakadditionsprodukt wird durch verdünnte Säuren sofort und glatt auch in der Kälte in die oben erwähnten Säureadditionsprodukte zurückverwandelt, z. B.

$$C_{20}H_{20}S_2.NH_3 + 2HCl + H_2O = C_{20}H_{20}S_2.HCl.H_2O + NH_4Cl.$$

Diese außerordentlich auffallenden Reaktionen dürften mit der Formel B kaum mehr in Einklang zu bringen sein, man müßte denn gewillt sein, dem Ammoniakadditionsprodukt die folgende Formel zu erteilen, für welche es bis jetzt durchaus an Analogien fehlt:



Legt man dagegen die Formel A den Betrachtungen zugrunde, so kommt man ziemlich ungezwungen zu der folgenden Formulierung des Ammoniakadditionsproduktes:



Bei dieser Formel bleibt es immer noch auffällig, daß der Körper so leicht durch Säuren seines Stickstoffs beraubt und in die Säureadditionsprodukte zurückverwandelt wird.

Um die Formeln des Hydrats und des Ammoniakadditionsproduktes zu stützen, haben wir versucht, das erstere in das letztere überzuführen. Beim Einleiten von gasförmigem Ammoniak in eine kochende, alkoholische Lösung des Hydrats erhält man in der Tat ein Ammoniakadditionsprodukt:

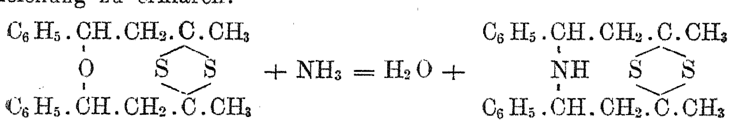
$$C_{20}H_{20}S_2.H_2O + NH_3 = C_{20}H_{20}S_2.NH_3 + H_2O.$$

Das so erzeugte Produkt krystallisiert aus Alkohol und schmilzt bei 148°, also 6° höher als das oben erwähnte Additionsprodukt.

0.1470 g Sbst.: 0.3784 g CO_2, 0.0968 g H_2O. — 0.1058 g Sbst.: 0.1430 g $BaSO_4$. — 0.1800 g Sbst.: 7.6 ccm N (20.5°, 744 mm).

$C_{20}H_{20}S_2.NH_3$. Ber. C 70.32, H 6.79, S 18.70, N 4.11.
Gef. » 70.20, » 7.37, » 18.56, » 4.72.

Ob hier ein Fall von Isomerie oder Stereoisomerie vorliegt, hat noch nicht festgestellt werden können. Möglicherweise sind aber beide Verbindungen trotz der Schmelzpunktsdifferenz identisch. Jedenfalls ergibt eine Mischung beider keine Depression des Schmelzpunkts. In diesem Falle wäre die Überführung des sauerstoffhaltigen in den stickstoffhaltigen Körper nicht ohne Analogien und durch die folgende Gleichung zu erklären:



Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

409. W. Marckwald und L. Karczag: Über das sogenannte Ditolanhexachlorid.

[Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 17. Juni 1907.)

Im Rahmen einer größeren Untersuchung von J. Wislicenus über räumliche Atomlagerung hat A. Blank[1]) die Einwirkung von Zink auf Tolantetrachlorid eingehend studiert. Er fand, daß sich bei dieser Reaktion im allgemeinen die beiden stereoisomeren Tolandichloride bilden, daß aber bei Anwendung ungenügender Mengen von Zinkstaub ein Stoff entstand, den er als Ditolanhexachlorid bezeichnete. Er sollte nach der Formel

$$2\,C_6H_5.CCl_2.CCl_2.C_6H_5 + Zn = ZnCl_2 + (C_{14}H_{10}Cl_3)_2$$

entstanden sein. Dieselbe Substanz bildete sich auch beim Kochen einer äquimolekularen Menge von plansymmetrischem Tolandichlorid mit Tolantetrachlorid, aus dem axialsymmetrischen Tolandichlorid aber nur bei langdauerndem Zusammenschmelzen mit Tolantetrachlorid. Endlich bildete sie sich in untergeordneter Menge beim Einleiten von Chlor in die Schmelze der Tolandichloride.

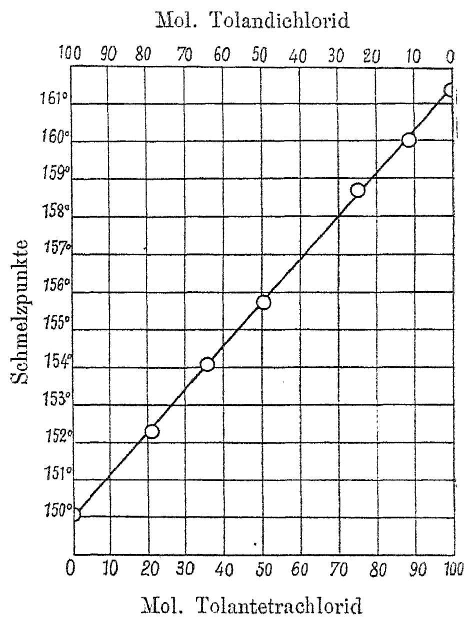
Die Molekulargewichtsbestimmung des Ditolanhexachlorids nach der Raoultschen Methode in Benzollösung ergab Zahlen, welche auf die Hälfte des durch die Formel erforderten Molekulargewichtes hinwiesen. Diese Tatsache, besonders im Zusammenhang mit theoretischen Spekulationen anderer Art, veranlaßte W. Loeb[2]), welcher das Ditolanhexachlorid als eines der pyrogenetischen Zersetzungsprodukte des Benzotrichlorids gewann, mit einigem Vorbehalt die Ansicht auszusprechen, daß die Verbindung als Tolantrichlorid unter der Annahme eines dreiwertigen Kohlenstoffatoms aufzufassen sei.

Wir haben die Blankschen Versuche nachgeprüft und seine Beobachtungen im allgemeinen bestätigt gefunden. Bezüglich des Ditolanhexachlorids aber sind wir zu dem Ergebnis gelangt, daß diese Substanz nichts anderes als ein isomorphes Gemenge von Tolantetrachlorid mit plansymmetrischem Tolandichlorid ist. Damit lassen sich alle Beobachtungen Blanks ausreichend erklären, insbesondere auch, daß das axialsymmetrische Tolandichlorid erst nach langem Schmelzen mit dem Tetrachlorid das vermeintliche Ditolanhexachlorid bildet. Das axialsymmetrische Tolandichlorid geht nämlich bei längerem Erhitzen in die plansymmetrische Konfiguration über und nur diese ist mit dem Tetrachlorid isomorph.

Das plansymmetrische Tolandichlorid ist zuerst von Zinin[3]) und Limpricht und Schwanert[4]) beschrieben worden. Sie geben als

[1]) Ann. d. Chem. **248**, 1 [1888]. [2]) Diese Berichte **36**, 3063 [1903]. [3]) Diese Berichte **4**, 289 [1871]. [4]) Diese Berichte **4**, 379 [1871].

Schmelzpunkt 153° an. Später wurde die Verbindung von Liebermann und Homeyer[1]) dargestellt und der Schmelzpunkt 143° beobachtet, den auch Blank angibt. Wir haben die Verbindung sowohl nach Liebermann und Homeyer aus Tolan und Chlor, wie nach Blank aus Tolantetrachlorid und Zink dargestellt und fanden den Schmelzpunkt bei 150° durch Eintauchen des in halbe Grade geteilten Normalthermometers in die Schmelze. In gleicher Weise wurde der Schmelzpunkt des Tolantetrachlorids zu 161.5° bestimmt. Als nun Gemische dieser beiden Stoffe geschmolzen wurden, zeigte sich, daß der Schmelzpunkt jeder Mischung — bekanntlich ein seltener Fall bei isomorphen Gemischen — innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler genau einfach der Mischungsregel folgte. In nebenstehendem Diagramm sind die Schmelzpunkte der Mischungen auf der einen, die Zusammensetzung auf der anderen Koordinate abgetragen. Wie man sieht, fallen die so eingezeichneten Punkte auf eine Gerade. Die folgende kleine Tabelle stellt die beobachteten und die nach der Mischungsregel berechneten Schmelzpunkte gegenüber:



Mol. Tolantetrachlorid auf 100 Mol. Mischung	Schmelzpunkte	
	beobachtet	berechnet
0.0	150.0	150.0
21.0	152.3	152.4
34.8	154.1	154.0
50.0	155.8	155.8
75.0	158.8	158.6
88.0	160.1	160.1
100.0	161.6	161.5

[1]) Diese Berichte **12**, 1973 [1879].

Den Schmelzpunkt seines Ditolanhexachlorids fand Blank bei 150°. Wir fanden ihn scharf bei 156°, als wir die Substanz durch Kochen der alkoholischen Lösung von Tolandichlorid und -tetrachlorid darstellten, während bei der unvollkommenen Reduktion des Tolantetrachlorids eine etwas niedriger schmelzende Substanz entstand. Daß nun in beiden Fällen nichts anderes als eine isomorphe Mischung von Tolandichlorid und -tetrachlorid vorlag, ergab sich zur Evidenz, als die Schmelzpunkte von Mischungen des vermeintlichen Ditolanhexachlorids mit Tolandichlorid bezw. -tetrachlorid untersucht wurden. Jede Beimischung des Tetrachlorids verursachte nämlich eine kleine Erhöhung des Schmelzpunktes, während jede Beimischung von Dichlorid eine geringe Erniedrigung des Schmelzpunktes veranlaßte.

---

410. H. Kiliani: Über Digitoxin.

[Aus der medizinischen Abteilung des Universitätslaboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 17. Juni 1907.)

Auf Grund einiger Molekulargewichtsbestimmungen und unter fälschlicher Benutzung meiner früheren Analysenzahlen hatte Cloetta behauptet[1]), für das krystallisierte Digitoxin sei »mit Sicherheit« die Formel $C_{28}H_{46}O_{10}$ und für das »Digalen« die Formel $C_{14}H_{23}O_5$ anzunehmen; die »ursprüngliche« Digitoxinformel müsse diese letztere sein; »bei der Krystallisation treten offenbar 2 Moleküle zusammen« und durch Überführung des krystallisierten Digitoxins in den amorphen Zustand erleiden dessen Moleküle eine Halbierung, d. h. das Digitoxin soll dadurch zu Digalen werden. Diese und einige andere Angaben Cloettas habe ich — auf Grund allgemeiner Erwägungen sowie persönlicher Erfahrungen über diese Glykoside — schon an anderer Stelle[2]) einer scharfen Kritik unterzogen. Da aber erfahrungsgemäß auf so schwer zugänglichem Gebiete unrichtige Behauptungen besonders leicht in der Literatur festhaften, hielt ich es für meine Pflicht, die Sache auch experimentell zu prüfen, um so mehr, als Cloetta auf seiner Meinung beharrt[3]). Die Fabrik Hoffmann-

[1]) Münch. med. Wochenschr. **53**, 2282 [1906].

[2]) Ebenda **54**, 886 [1907].

[3]) Münch. med. Wochenschr. **54**, 987 [1907]. Zur Charakterisierung dieser Erwiderung genügt folgender Satz: »Wenn Kiliani einwendet, daß bei dieser Konstitution ($C_{14}H_{23}O_5$) kein Platz mehr sei für seine Abbauprodukte ($C_{22}H_{32}O_4$ und $C_6H_{12}O_4$), so muß ich die Fürsorge hierfür ihm persönlich überlassen.«

La Roche & Cie. (Basel) hat auf meine Anfrage, ob sie mir festes Digalen liefern würde, geantwortet, sie sei nicht in der Lage, meinen Wunsch zu erfüllen; deshalb mußte ich mich auf das Digitoxin beschränken. Das von Merck bezogene Präparat verlor im Vakuum nur 1.3 %, es blieb im Capillarrohr bei 200° noch fest und weiß. Auf welche Weise Cloetta solches Material »durch Fällung in den amorphen Zustand übergeführt« hat, gibt er nicht an; Chloroformlösungen sind hierzu nicht brauchbar, weil aus ihnen das Digitoxin, wenigstens durch Äther, sofort wieder als Krystallpulver gefällt wird. Ich benutzte deshalb folgenden Weg: a) krystallisiertes Digitoxin wurde in 20 Teilen 85-prozentigem Alkohol durch kurzes Aufkochen gelöst und diese Lösung in 280 Teile Wasser von Zimmertemperatur gegossen; der amorphe Niederschlag wurde sofort[1]) abfiltriert und im Vakuum über Schwefelsäure möglichst rasch bis zu konstantem Gewicht getrocknet; b) krystallisiertes Digitoxin wurde in 40 Teilen 85-prozentigem Alkohol ohne Erwärmen gelöst, die Lösung in 600 Teile Wasser gegossen und der Niederschlag wie bei a) behandelt. Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden mit dem Siedeapparat Beckmanns[2]) von Hrn. Dr. Matthes mit größter Sorgfalt ausgeführt:

I. Krystallisiertes Digitoxin. 0.2516 g vakuumtrockne Sbst. in 16 ccm Chloroform $E = 0.06^0$; M 681. — 0.1908 desgl. in 15.5 ccm Chloroform $E = 0.055^0$; M 582. — 0.3316 g desgl. in 17 ccm Alkohol $E = 0.045$; M 676.

II. Amorphes Digitoxin. 0.307 g vakuumtrockne Sbst., bereitet nach a), in 22.5 ccm Chloroform $E = 0.07^0$; M 507. — 0.2834 g desgl. in 21 ccm Chloroform $E = 0.07^0$; M 501. — 0.1782 g, bereitet nach b), in 20 ccm Chloroform $E = 0.045^0$; M 5.15.

Die Ergebnisse unter I bestätigen demnach neuerdings meine frühere Angabe[3]), daß so hochmolekulare Substanzen bei dieser Methode nur schwankende Näherungswerte ergeben (ber. für $C_{34}H_{54}O_{11}$. M 638); sie veranlassen eine zu geringe Temperaturänderung, sie sind zumeist auch schwer löslich, also in größerer Menge (als oben) kaum anwendbar, und solche Glykoside sind insbesondere äußerst leicht spaltbar; selbstverständlich setzt aber diese Spaltung an der empfindlichsten Stelle des Glykosidmole-

---

[1]) Beim Stehenlassen des gallertartigen Niederschlages mit der Fällungsflüssigkeit sind schon nach ca. 1½ Stunden vereinzelte weiße Körnchen zu beobachten und nach 12—24 Stunden hat sich die ganze Gallertmasse in ein körnig-krystallinisches Pulver verwandelt.

[2]) Ztschr. für phys. Chem. **44**, 164 [1903].

[3]) Diese Berichte **31**, 2457 [1898].

küls ein, d. h. es wird Zucker gebildet. Ich war aber selbst überrascht, wie auffallend leicht dies beim Digitoxin geschieht. Das kurze Aufkochen desselben mit 85-prozentigem Alkohol bei der obigen Methode a) hatte schon Abspaltung von Zucker veranlaßt, welcher in der abfiltrierten und entsprechend konzentrierten wäßrigen Flüssigkeit durch Fehlingsche Lösung unzweideutig zu erkennen war, und der auf dem Filter gesammelte »amorphe« Niederschlag begann (im Gegensatze zum Ausgangsmaterial) schon bei 150° zu sintern, ferner löste er sich in Chloroform sichtlich schwerer als das ursprüngliche Digitoxin[1]). Die Spaltung, welche hierdurch experimentell erwiesen ist, führt aber natürlich keineswegs zu einer Halbierung des Moleküls. Aus $C_{34}H_{54}O_{11}$ wird zunächst ein Molekül mit C_{28}, im äußersten Falle aber Digitoxigenin, $C_{22}H_{32}O_4$, entstehen, und obige Molekulargewichtsbestimmungen mit »amorph gemachtem« Digitoxin widerlegen auf das Bestimmteste die Halbierungstheorie Cloettas. Wenn er für sein »amorphes« Digitoxin M = 287 fand, so wird sein Material weitgehend zersetzt und ein Gemisch von Spaltungsprodukten gewesen sein.

Cloettas Molekulargewichtsbestimmung für sein Digalen muß aus anderem Grunde als völlig wertlos betrachtet werden. Für die Einheitlichkeit dieser amorphen Substanz fehlt bisher jeder Beweis. Das Digalen kann nichts anderes sein, als ein hochprozentiges Digitalein, dessen völlige Reindarstellung nach meinen eigenen Erfahrungen zurzeit unüberwindliche Schwierigkeiten bietet[2]). Die Formel von Cloetta stützt sich lediglich auf eine Analyse und diese ist nicht einwandfrei; denn Cloetta hat, um Zahlen zu gewinnen, welche mit meinem Befunde beim Digitoxin übereinstimmen, seine Substanz 48 Stunden im Vakuum bei 70° getrocknet, obwohl das Digitalein noch viel empfindlicher ist als das Digitoxin.

---

[1]) Demnach dürfte das früher (Arch. d. Pharm. **233**, 315) von mir empfohlene Umkrystallisieren des Glykosids aus kochendem Alkohol Materialverluste bedingen.

[2]) Vergl. Kiliani und Windaus, Arch. d. Pharm. **237**, 464 [1899].

411. H. Kiliani, P. Loeffler und O. Matthes: Derivate der Saccharine.

(Eingegangen am 17. Juni 1907.)

I. Parasaccharon.

Parasaccharon[1]), $C_6H_8O_6$, besitzt ein auffallend starkes Drehungsvermögen: 0.2635 g vakuumtrockne Substanz in 13 ccm Wasser im 2-dm-Rohr $\alpha = -4.38^0$; $[\alpha]_D = -107.8^0$.

Bariumsalz, erhalten durch Kochen der Lactonlösung mit Bariumcarbonat und Eindampfen bis zur Konzentration 1 : 10; dichte Krystallwärzchen, wasserfrei; ber. für $C_6H_8O_7Ba$ 41.43 % Ba, gef. 41.64 %.

Magnesiumsalz, in ähnlicher Weise dargestellt, aus Lösung 1 : 20 sich ausscheidend, rechteckige Krystalle, bei 100° nur 1.6 % Wasser verlierend.

II. Chininsalze der Saccharine.

Zur Abscheidung der Saccharine aus Gemengen und zu deren Identifizierung können die gut krystallisierenden Chininsalze benutzt werden[2]); wir haben noch ermittelt, ob bei diesen Verbindungen das Drehungsvermögen als weiteres Unterscheidungsmerkmal dienen könnte; dies ist nur in beschränktem Maße der Fall:

1. Saccharinsaures Chinin. 0.1608 g vakuumtrockne Sbst. in 15 ccm Wasser im 2-dm-Rohr $\alpha = -2.2^0$; $[\alpha]_D = -102.6^0$.

2. Isosaccharinsaures Chinin. 0.078 g vakuumtrockene Sbst. in 15 ccm Wasser im 2-dm-Rohr $\alpha = -1.23^0$; $[\alpha]_D = -118.2^0$.

3. Metasaccharinsaures Chinin. 0.3186 g vakuumtrockne Sbst. in 15 ccm Wasser im 2-dm-Rohr $\alpha = -3.8^0$; $[\alpha]_D = -89.5^0$.

4. Parasaccharinsaures Chinin. 0.4038 g vakuumtrockne Sbst. in 15 ccm Wasser im 1-dm-Rohr $\alpha = -2.85^0$; $[\alpha]_D = -105.7^0$.

Zu berichtigen ist die früher angegebene Löslichkeit des metasaccharinsauren Chinins in 50-prozentigem Alkohol; sie entspricht 1 : 2.5 Teilen.

---

[1]) Diese Berichte **37**, 3613 [1904]. [2]) Diese Berichte **37**, 1202 [1904].

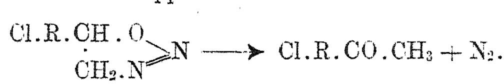
412. Fritz Schlotterbeck: Synthese von β-Ketonsäureestern mittels Diazoessigester.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 20. Juni 1907.)

Vor vielen Jahren haben Th. Curtius und E. Buchner[1]) festgestellt, daß der Diazoessigester, mit Benzaldehyd zusammengebracht, Benzoylessigester ergibt. Die dabei erzielte Ausbeute war aus verschiedenen Gründen nicht erheblich. Auf der einen Seite wirkte der im Reaktionsgemisch befindliche überschüssige Aldehyd auf den gebildeten Benzoylessigester weiter ein und führte zum Benzal-Dibenzoylessigester, und auf der anderen Seite behinderte die bekannte Empfindlichkeit der β-Ketonsäureester gegen Säuren und Basen die Reinigung des entstandenen Produkts in hervorragendem Maße. Trotz seiner eingehenden Studien über Kondensationen mit Diazoessigester ist E. Buchner auf diese Reaktion nicht mehr zurückgekommen. Und in der Tat glückt, wie ich mich überzeugte, eine Übertragung derselben auf andere Aldehyde nicht[2]). Man erhält stets hochsiedende Öle, aus denen die Ketonsäureester bisher nicht zu isolieren waren. Alle diese Versuche waren ausgeführt mit nicht substituierten Aldehyden.

Während meiner Untersuchungen über die Einwirkung von Diazomethan auf Aldehyde[3]) machte ich nun die Beobachtung, daß negativ substituierte Aldehyde viel lebhafter reagieren als die nicht substituierten. Im Sinne meiner Hypothese einer intermediären Furodiazolbildung ist diese Aktivierung nicht überraschend. Durch Einführung des negativen Restes wird das Wasserstoffatom der Aldehydgruppe labiler und wandert bei eintretender Ringspaltung leichter an die benachbarte CH_2-Gruppe:



Da der Diazoessigester aufzufassen ist als ein Diazomethan, in dem ein Wasserstoffatom durch die Carbäthoxylgruppe ersetzt ist,

[1]) Diese Berichte **18**, 2371 [1885].

[2]) Die Bemerkung in Beilsteins Handbuch, 3. Auflage, I, 1492, unter Diazoessigsäureäthylester »Verbindet sich mit Aldehyden zu Ketonsäureestern« ist daher, wenn auch nicht falsch, so doch in dieser unbedingten Form irreführend.

[3]) Diese Berichte **40**, 479 [1907].

mußte er sich den Aldehyden gegenüber ganz analog verhalten. Und in der Tat ist es mir gelungen, aus dem Chloral den γ-Trichloracetessigester in einer Ausbeute von 74 % der theoretisch möglichen Menge zu gewinnen. Der Reaktionsmechanismus dürfte dabei wieder der folgende sein:

$$\begin{array}{r} CCl_3.CH.O \\ C_2H_5.COO.CH.N \end{array} \!\!> N \longrightarrow CCl_3.CO.CH_2.COO\,C_2H_5 + N_2$$

γ-Trichloracetessigester.

15 g Chloral wurden mit der molekularen Menge (11.6 g) Diazoessigester vermischt. Es begann sofort eine ziemlich lebhafte Stickstoffentwicklung, während sich das Gemisch der beiden Flüssigkeiten nicht unerheblich erwärmte. Durch geringe Wärmezufuhr und Einlegen einiger Siedesteinchen gelang es, die Abgabe des Gases konstant zu erhalten und damit das Tempo der Reaktion zu regulieren. Nach etwa 24 Stunden war die Umsetzung beendet, worauf das Reaktionsgemisch der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Unter 22 mm Druck ging bis 110° eine geringe Menge Vorlauf über, dann stieg das Thermometer langsam bis auf 143°, worauf zwischen 143° und 145° die Hauptmenge des Destillats aufgefangen wurde. Im Kolben verblieb eine geringe Menge eines rotbraunen, hoch siedenden Oeles, das sich nicht unzersetzt destillieren ließ. Die Ausbeute betrug 17 g. Beim nochmaligen Fraktionieren unter einem Druck von 11 mm ging fast die ganze Menge konstant bei 117° über.

Der γ-Trichloracetessigester stellt eine farblose Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1.41 bei 18° und einem etwas süßlichen Estergeruch dar. Seine alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensive Rotfärbung. Unter 749 mm Druck siedet er bei 229—230° (korrig. 233—234°), wobei er sich jedoch stark zersetzt. Kp_{11}. 117° (korrig. 118°). Der Ester wurde bereits früher von Mewes[1]) und von Genvresse[2]) durch direkte Chlorierung des Acetessigesters dargestellt. Die beiden Verfasser geben den Siedepunkt zu 223—225° resp. 221—223° an.

0.2642 g Sbst.: 0.297 g CO_2, 0.0757 g H_2O. — 0.267 g Sbst.: 0.4931 g AgCl.

$C_6H_7O_3Cl_3$. Ber. C 30.8, H 3.0, Cl 45.6.
Gef. » 30.7, » 3.2, » 45.5.

Diese Art der Synthese scheint einer allgemeinen Anwendung fähig zu sein, wie aus den bisher angestellten Versuchen mit den an-

[1]) Ann. d. Chem. **245**, 70 [1888].
[2]) Ann. chim. phys., 6. Série, **24**, 77 [1891].

deren chlorierten Acetaldehyden, sowie den Nitrobenzaldehyden hervorgeht. Ich bitte deshalb die Herren Fachgenossen, mir die Bearbeitung dieses Gebietes auf kurze Zeit zu überlassen und bemerke hierzu, daß ich diese Arbeit im Einvernehmen mit Hrn. Prof. Buchner aufgenommen habe.

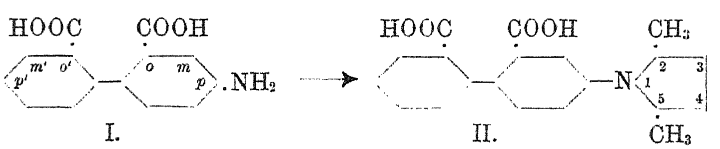
---

413. Julius Schmidt und Richard Schall: Synthesen hochmolekularer Pyrrolabkömmlinge.

(Eingegangen am 18. Juni 1907.)

Nach früher ausgeführten Untersuchungen von J. Schmidt[1]) und R. Schall sind die *o*-Amido-, *p*-Amido-, *o,o'*-Diamido- und *p,p'*-Diamidodiphensäure verhältnismäßig leicht zugängliche Substanzen geworden. Da uns hochmolekulare Pyrrolabkömmlinge wegen des Vorkommens vom Pyrrolring in kompliziert gebauten Naturprodukten (Alkaloiden, Eiweißkörpern) interessierten, haben wir die genannten Säuren nunmehr benützt, um an den Diphenylkern den Pyrrolring anzugliedern durch Wechselwirkung der reaktionsfähigen Amidogruppen mit γ-Diketoverbindungen.

So z. B. bildet die *p*-Amidodiphensäure (I) mit Acetonylaceton die *p*-(2.5-Dimethylpyrrol)-Diphensäure (II) entsprechend dem Schema:



Es muß sogleich hervorgehoben werden, daß sich bei diesen Kondensationsreaktionen ähnliche *sterische Einflüsse* geltend machen, wie sie sich schon bei früheren Versuchen mit Amidodiphensäuren gezeigt haben (J. Schmidt und Schall, loc. cit.). Während nämlich die *p*-Amido- und *p,p'*-Diamidodiphensäure die eben erwähnte Kondensation zu Pyrrolabkömmlingen leicht eingehen, zeigen die *o*-Amido-, die *o,o'*-Diamido- und *o*-Amido-*o'*-oxydiphensäure dieselbe nicht, auch nicht unter den verschiedenartigst abgeänderten Versuchsbedingungen.

---

[1]) J. Schmidt und R. Schall, diese Berichte 38, 3769 [1905].

Offenbar ist in diesem Fall zwischen den beiden Phenylresten nicht Raum genug für den Eintritt eines Pyrrolkernes[1]).

Als γ-Diketone wurden bei den Kondensationen Acetonylaceton und β-Diacetbernsteinsäureester benützt.

Auffallenderweise konnte bei Verwendung von Dibenzoylbernsteinsäureester an Stelle von Diacetbernsteinsäureester die Pyrrolkondensation nicht in einem einzigen Falle erzielt werden. Vielmehr wurde stets Diamidodiphensäure und der Dibenzoylbernsteinsäureester unverändert zurückgewonnen. Es ist das ein lehrreiches Beispiel dafür, daß die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppen durch die an ihr haftenden Radikale wesentlich beeinflußt wird.

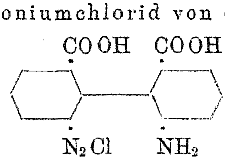
Die mit Diacetbernsteinsäureester erhaltenen Pyrrolabkömmlinge zeichnen sich durch große Krystallisationsfähigkeit und sonstige angenehme physikalische Eigenschaften aus und eignen sich deshalb gut zur weiteren Bearbeitung.

Gelegentlich der Herstellung dieser Verbindungen zeigte es sich, daß nicht nur die so erhaltenen Pyrrole, sondern die schon zu ihrer Gewinnung benutzten Amidodiphensäuren die sogenannte Pyrrolreaktion geben, d. h. einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan intensiv rot färben. Wir haben zufolge dieser Beobachtung auch andere Amidoverbindungen mit gleichem Resultat in dieser Richtung geprüft. Bekanntlich ist diese Pyrrolreaktion von L. Knorr[2]) zum Nachweis von γ-Diketonen in Vorschlag gebracht worden. Wenn nun nicht nur

---

[1]) Auf ähnliche Gründe ist es wohl auch zurückzuführen, daß sich von den beiden NH_2-Gruppen der *o,o'*-Diaminodiphensäure nur eine diazotieren läßt

Das entstehende Diazoniumchlorid von der Formel



ist durch große Beständigkeit ausgezeichnet. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen im Exsiccator erhält man es in Gestalt rotbrauner Prismen, die unempfindlich sind gegen Stoß und Schlag und erst bei ca. 100° verpuffen.

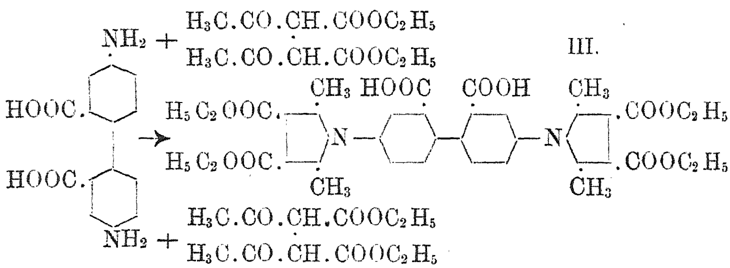
Es erinnert das an die bekannte, von Viktor Meyer festgestellte Tatsache, daß diejenigen Ester aromatischer Carbonsäuren, welche sich zufolge sterischer Behinderung schwer bilden, auch nur sehr schwierig wieder zu verseifen sind.

[2]) L. Knorr, diese Berichte **19**, 46 [1886].

Pyrrole, sondern auch die verschiedenartigsten Amidoverbindungen diese Farbenreaktion zeigen, so verliert sie natürlich sehr an diagnostischem Wert und ist zum Nachweis von γ-Diketonen wenig geeignet. Darauf ist auch von anderer Seite schon hingewiesen worden.

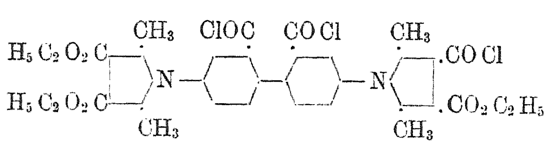
Wie aus der nachfolgenden Formel III des Reaktionsproduktes aus *p,p'*-Diamidodiphensäure und Diacetbernsteinsäureester zu ersehen ist, gelingt es durch die eben geschilderte Reaktion, verhältnismäßig komplizierte Verbindungen — Kombinationen von zwei Pyrrolkernen mit zwei Benzolkernen — zu synthetisieren.

III.



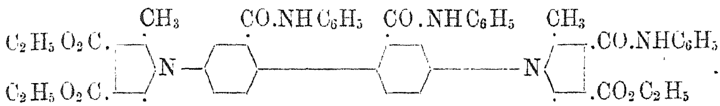
Es ist indessen nicht schwierig, gerade von der angeführten Verbindung aus zu noch höher molekularen Substanzen zu gelangen. Wenn man nämlich diese Verbindung mit Phosphorpentachlorid erwärmt, so werden die Hydroxylgruppen der beiden Carbohydroxyle und ferner das Äthoxyl einer Carbäthoxylgruppe — unbestimmt von welcher — gegen Chlor ausgetauscht, und man gelangt zu einem Säuretrichlorid von nachstehender Formel IV:

IV.

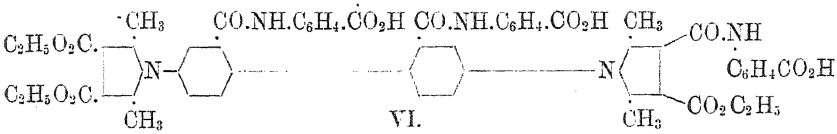


Dieses Trichlorid kann nun mit Amidoverbindungen verkettet werden, ähnlich wie sich nach E. Fischer[1]) die Chloride von Amidosäuren mit Amidosäuren zu Polypeptiden vereinigen lassen. So z. B. erhält man durch Kombination des Säuretrichlorides mit Anilin das Trianilid von der Formel V. Durch Kondensation mit *p*-Amidobenzoesäure die Verbindung von der Formel VI.

[1]) E. Fischer, diese Berichte **39**, 530 ff. [1906].



V.



VI.

Die Verbindung V hat das Molekulargewicht 913, die Verbindung VI das Molekulargewicht 1048.

Beide können trotz ihres komplizierten Baues ohne Schwierigkeiten nach den gewöhnlichen Methoden bearbeitet werden. Sie krystallisieren zwar nicht mehr, sondern sind weiße, amorphe Pulver, lassen sich aber doch gut reinigen, so daß genügend scharf stimmende Analysenzahlen erhalten werden konnten.

Sie zählen zu den kompliziertesten Substanzen von bekannter Konstitution, welche bisher auf synthetischem Wege erhalten werden konnten, und sind z. B. höher molekular als die meisten Fette. Allerdings werden sie von dem vor kurzem von Emil Fischer beschriebenen Octadecapeptid mit dem Molekulargewicht 1213 übertroffen[1]).

Experimenteller Teil.

Pyrrolabkömmlinge aus *p*-Amido- und *p*,*p'*-Diamidodiphensäure.

Wir heben zunächst hervor, daß die sogenannte Pyrrolreaktion aus dem oben angeführten Grunde bei den im nachfolgenden zu beschreibenden Kondensationsreaktionen nicht verwendet werden kann, um Aufschluß über den Eintritt der Kondensation bezw. deren Ausbleiben zu erhalten.

Kondensation der *p*-Amidodiphensäure mit Acetonylaceton, *p*-(2.5-Dimethylpyrrol)-Diphensäure (Formel II, S. 3002).

Da die Verbindung sehr luftempfindlich ist, muß bei ihrer Herstellung die Luft möglichst ausgeschlossen und wie folgt verfahren werden:

3.0 g *p*-Amidodiphensäure werden mit 1.17 g Acetonylaceton und 1 g wasserfreiem Natriumacetat in 50 ccm Alkohol gelöst, die Lösung wird am Rückflußkühler unter Durchleiten von Wasserstoffgas 3—4 Stunden lang gekocht. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Alkohols im Vakuum hinterbleibt ein öliger Rückstand, welcher nicht zum Krystallisieren gebracht

[1]) E. Fischer, diese Berichte **40**, 1754 [1907].

werden kann. Durch Auflösen desselben in Natriumbicarbonatlösung und Übersättigung dieser Lösung mit Schwefelsäure erhält man das Pyrrolderivat als rein weißen Niederschlag, welcher nach dem Filtrieren und Auswaschen getrocknet wird.

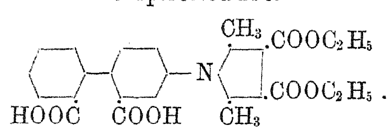
Die so erhaltene Verbindung ist zunächst weiß, färbt sich aber an der Luft langsam rot. Sie hat keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich unter vorhergehendem Erweichen bei 100—115°.

0.2104 g Sbst.: 0.5537 g CO_2, 0.1076 g H_2O. — 0.5044 g Sbst.: 16.8 ccm N (10°, 731 mm).

$C_{20}H_{17}O_4N$. Ber. C 71.64, H 5.12, N 4.18.
Gef. » 71.77, » 5.68, » 3.83.

Die Verbindung löst sich sehr leicht in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Chloroform und Alkalien, leicht in Benzol, schwer in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Wasser. Ihre wäßrige Lösung färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rot.

Kondensation von *p*-Amidodiphensäure mit β-Diacetbernsteinsäureester, *p*-(2.5-Dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäureester)-Diphensäure.



2 g *p*-Amidodiphensäure, 1.8 g β-Diacetbernsteinsäureester und 0.6 g Natriumacetat werden mit 50 ccm Alkohol 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abdampfen des Alkohols auf dem Wasserdampf wird der Rückstand in Natriumbicarbonatlösung aufgenommen, und aus der Lösung das Pyrrolderivat durch Übersättigen mit Salzsäure abgeschieden. Zur weiteren Reinigung löst man es in wenig Alkohol und versetzt die Lösung in der Siedehitze mit heißem Wasser, bis eine Trübung eintritt.

Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in feinen weißen Nadeln ab, die sofort analysenrein sind. Ausbeute 2.6 g.

0.2400 g Sbst.: 0.5703 g CO_2, 0.1176 g H_2O. — 0.4553 g Sbst.: 12.4 ccm N (10°, 739 mm).

$C_{26}H_{25}O_8N$. Ber. C 65.11, H 5.27, N 2.92.
Gef. » 64.80, » 5.49, » 3.17.

Die Verbindung schmilzt scharf bei 229—230°. Bei der Verseifung liefert sie glatt die

p-(2.5-Dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäure)-Diphensäure.

Die Lösung von 1 g des vorstehend beschriebenen Esters in 50 ccm 0.5-prozentiger Kalilauge wurde 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, die

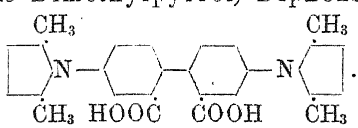
Flüssigkeit mit Schwefelsäure übersättigt und die sich ausscheidende Carbonsäure aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Man erhält so die Säure in weißen Nadeln vom Schmp. 239—240° [1]). Sie krystallisiert mit einem Molekül Wasser. Eine direkte Wasserbestimmung konnte nicht ausgeführt werden, da die Verbindung bei gewöhnlicher Temparatur das Krystallwasser noch nicht abgibt, sich aber bei 100° unter Abspaltung von Kohlensäure schon zersetzt. Der Krystallwassergehalt konnte also nur aus den Ergebnissen der Elementaranalyse gefolgert werden.

0.2482 g Sbst.: 0.5378 g CO_2, 0.1018 g H_2O. — 0.4905 g Sbst.: 13.2 ccm N (18°, 743.5 mm).

$C_{22}H_{17}O_8N + H_2O$. Ber. C 59.32, H 4.31, N 3.17.
Gef. » 59.32, » 4.60, » 3.47.

p, p'-(2.5-Dimethylpyrrol)-Diphensäure.



Diese Säure erhält man durch Kondensation der *p, p'*-Diamidodiphensäure mit Acetonylaceton.

3 g *p, p'*-Diamidodiphensäuredichlorhydrat werden mit 2.16 g Acetonylaceton und 2 g Natriumacetat in 100 ccm Alkohol gelöst und 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei alsbald Kochsalz auskrystallisiert.

Die heiße Lösung wird nach dem Filtrieren mit heißem Wasser verdünnt, das Reaktionsprodukt scheidet sich alsbald in weißen Krystallblättchen ab und wird nach dem Erkalten abfiltriert.

Die Verbindung schmilzt nach vorhergehendem Erweichen bei 284—285° unter Zersetzung.

0.2236 g Sbst.: 0.5960 g CO_2, 0.1140 g H_2O. — 0.4011 g Sbst.: 24.0 ccm N (22°, 743 mm).

$C_{26}H_{24}O_4N_2$. Ber. C 72.85, H 5.66, N 6.54.
Gef. » 72.70, » 5.72, » 6.64.

p, p'- (2.5-Dimethylpyrrol- 3.4-dicarbonsäureäthylester)-Diphensäure. (Formel III, S. 3004).

Sie wird aus *p,p'*-Diamidodiphensäure, und β-Diacetbernsteinsäureester in folgender Weise hergestellt:

---

[1]) Die Verbindung scheint keine bemerkenswerte physiologische Wirkung auszuüben, denn als 0.1 g in Form des Natriumsalzes in wäßriger Lösung einem Kaninchen von ca. 1 kg Körpergewicht subcutan verabreicht wurden, zeigte dasselbe keinerlei auffällige Erscheinungen.

3 g vom Chlorhydrat der Säure werden mit 5.3 g Diacetbernsteinsäureester und 2 g Natriumacetat in 100 ccm Alkohol gelöst. Die Lösung wird am Rückflußkühler 5 Stunden lang gekocht. Beim Verdünnen der Lösung mit heißem Wasser scheidet sich das Reaktionsprodukt alsbald in Krystallen ab.

Der Körper bildet weiße Blättchen und schmilzt bei 285—286° unter Zersetzung. Ausbeute 5.2 g

0.2308 g Sbst.: 0.5396g CO_2, 0.1192 g H_2O. — 0.4781 g Sbst.: 16.2 ccm N (13°, 744 mm).

$C_{38}H_{40}O_{12}N_2$. Ber. C 63.51, H 5.60, N 3.90.
Gef. » 63.76, » 5.79, » 3.92.

Auch diese Verbindung zeigte bei einem Tierversuch keine bemerkenswerten physiologischen Wirkungen. Die Verseifung zur

p,p'-(2.5-Dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäure)-Diphensäure

gelingt leicht beim Kochen der wäßrigen alkalischen Lösung des Esters.

2 g Ester werden in 50 ccm 4-prozentiger Kalilauge aufgelöst, und die Lösung 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die filtrierte Lösung wird nach dem Abkühlen mit Schwefelsäure gefällt, wobei sich die entstandene Hexacarbonsäure gallertartig ausscheidet. Da sie in diesem Zustand sehr schwer zu filtrieren und auszuwaschen ist, erweist es sich als zweckmäßig, sie sogleich umzukrystallisieren, indem man der siedend heißen Suspension soviel heißen Alkohol zusetzt, bis alles gelöst ist.

Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich die Säure in mikroskopisch kleinen Krystallen ab, die sich gut filtrieren und auswaschen lassen. Beim Trocknen färbt sich die Säure leicht rosa. Sie schmilzt bei 234—235° unter Zersetzung und enthält, wie die Elementaranalyse zeigte, 2 Moleküle Krystallwasser.

0.2331 g Sbst.: 0.4811 g CO_2, 0.0995 g H_2O.

$C_{30}H_{24}N_2O_{12} + 2H_2O$. Ber. C 56.23, H 4.42.
Gef. » 56.29, » 4.80.

Eine direkte Bestimmung des Krystallwassers war auch hier nicht möglich, da die Säure im Exsiccator über Schwefelsäure ihr Wasser nicht abgibt, beim Erhitzen auf 100° aber nicht nur Wasser, sondern auch Kohlensäure abspaltet.

Gerade die letzte Beobachtung veranlaßte uns, zu versuchen, aus der Säure durch vollständige Abspaltung aller Carboxylgruppen zum entsprechenden Grundkohlenwasserstoff, dem *p,p'*-Diphenylen-2.5-dimethylpyrrol, zu gelangen.

Alle diesbezüglichen Versuche waren vergebens, da beim Erhitzen, auch bei allen Vorsichtsmaßregeln, neben der Kohlensäureabspaltung sich eine tiefgehende Zersetzung der Säure abspielt, so daß man stets

stark verharzte Produkte erhält, aus denen sich eine reine Substanz nicht gewinnen läßt.

Trichlorid der p,p'-(2.5-Dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäure-äthylester)-Diphensäure (Formel IV, S. 3004).

Die Bildung dieses Chlorids erfolgt, wenn man die Estersäure mit einem Ueberschuß von Phosphorpentachlorid im Wasserbade erwärmt.

5 g fein gepulverte und frisch getrocknete Säure werden rasch mit 6 g Phosphorpentachlorid in einem mit Chlorcalciumrohr verschlossenen kleinen Erlenmeyer-Kolben innig gemengt und dann im siedenden Wasserbade erhitzt. Die Masse wird flüssig, und es entweicht Chlorwasserstoff. Nach etwa 1 Stunde läßt man erkalten, wobei das Reaktionsprodukt krystallinisch erstarrt. Zur Trennung des Säurechlorids vom Phosphoroxychlorid wird die Masse mit Äther digeriert, wobei das Chlorid zurückbleibt. Man filtriert, wäscht mit Äther nach, und trocknet das Reaktionsprodukt im Vakuumexsiccator über Ätzkali.

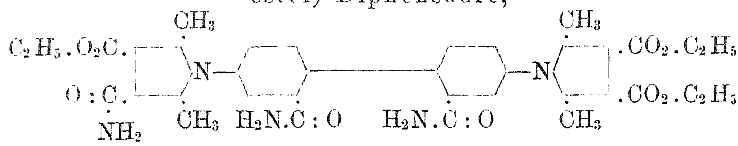
Man erhält auf diese Weise etwa 4 g des Chlorids, das ziemlich rein ist und eine weiße Krystallmasse darstellt, die unter Erweichen von 170° an bei 175—177° schmilzt und ohne weiteres zur Herstellung anderer Verbindungen benutzt werden kann. Für die Analyse wurde der Körper gereinigt durch Aufnehmen in Benzol und wieder Abscheiden aus der Lösung mit Ligroin. Wenn man beim Ligroinzusatz vorsichtig verfährt, bis eben eine Trübung eintritt, und die Flüssigkeit 1—2 Tage am kühlen Ort stehen läßt, so scheidet sich das Chlorid insbesondere an den Wänden des Gefäßes in weißen, kurzen Prismen ab. Es schmilzt dann bei 179—181° unter Zersetzung.

0.1985 g Sbst.: 0.4242 g CO_2, 0.0943 g H_2O. — 0.3154 g Sbst.: 0.1724 g AgCl.

$C_{36}H_{33}O_9N_2Cl_3$. Ber. C 58.08, H 4.48, Cl 14.30.
Gef. » 58.28, » 5.31, » 13.52.

Das Chlorid ist in allen indifferenten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Äther und Ligroin sehr leicht löslich. Gegen Wasser und Alkohol ist es verhältnismäßig sehr beständig, und auch mit kohlensauren Alkalien reagiert es in der Kälte nur langsam. Erst durch längeres Erhitzen mit diesen oder mit Alkalihydroxyden gibt es das Chlor vollständig ab. Es ist noch hervorzuheben, daß die oben angegebene Menge Phosphorpentachlorid nicht weiter verringert werden kann, wenn man eine gute Ausbeute an Säurechlorid erhalten will. Bei einem Versuch z. B., bei welchem an Stelle von 6 g nur 4 g Phosphorpentachlorid verwendet wurden, zeigte es sich, daß ein beträchtlicher Teil der angewandten Säure unverändert blieb.

Triamid der p,p'-(2.5-Dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäure-ester)-Diphensäure,



Um in dem eben beschriebenen Säurechlorid das Chlor vollständig durch den Amidorest zu ersetzen, ist es am besten, die Verbindung mit alkoholischem Ammoniak im Rohr zu erhitzen.

1 g des Trichlorids wurde mit 25 ccm alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr 8 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohrs wurde der Alkohol abgedampft, das zurückbleibende Reaktionsprodukt fein verrieben und zur Entfernung von Chlorammonium mit Wasser digeriert. Das im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Produkt ist sogleich analysenrein.

0.2602 g Sbst.: 24.0 ccm N (23°, 734 mm).

$C_{36}H_{39}O_9N_5$. Ber. N 10.21. Gef. N 10.41.

Das Amid erweicht beim Erhitzen bei ca. 90° und schmilzt unscharf zwischen 120° und 130° unter Zersetzung. Es löst sich leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser, sehr schwer in Äther. Die Lösung in Wasser schmeckt außerordentlich bitter.

Trianilid der p,p'-(2.5-Dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäure-ester)-Diphensäure (Formel V, S. 3005).

Setzt man das Trichlorid statt mit dem flüchtigen Ammoniak mit Anilin um, so ist es nicht notwendig, es mit diesem im Rohr zu erhitzen, vielmehr genügt es, in alkoholischer Lösung das Säurechlorid mit Anilin am Rückflußkühler zu kochen.

Die Lösung von 1 g Säurechlorid in 30 ccm absolutem Alkohol wird mit 0.8 g Anilin (6 Moleküle) 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abdampfen des Alkohols wird der Rückstand zunächst mit salzsäurehaltigem und dann mit reinem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Chlorreaktion mehr zeigt.

Man erhält so das Anilid als weißes, amorphes Pulver, welches sich nicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol, weniger leicht in Äther und Benzol löst. Bei ca. 130° zersetzt es sich unter Gasentwicklung.

0.3224 g Sbst.: 22.4 ccm N (24°, 738 mm).

$C_{54}H_{51}N_5O_9$. Ber. N 7.66. Gef. N 7.72.

Kondensation des Säuretrichlorids mit p-Amido-benzoesäure.

Man erhält bei dieser Kondensation unter Austausch der 3 Chloratome gegen 3 Amidobenzoesäurereste die Verbindung von der Formel VI, S. 3005.

1 g Säurechlorid wird mit 1.2 g *p*-Amidobenzoesäure (6 Moleküle) in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst. Die Lösung wird 12 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abdampfen des Alkohols nimmt man den Rückstand in Ammoniak auf, filtriert von Verunreinigungen ab und fällt mit verdünnter Schwefelsäure. Das Kondensationsprodukt scheidet sich als gallertartige Masse aus, die mit Wasser digeriert und schließlich auf dem Filter vollständig ausgewaschen wird.

Man trocknet das Reaktionsprodukt zunächst auf Ton, schließlich im Vakuumexsiccator, und erhält es so als weißes, amorphes Pulver, welches sich zwischen 160° und 170° zersetzt.

Es löst sich leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Äther, sehr schwer in Wasser. Von Alkalien wird es, wenn auch langsam, aufgelöst.

0.2349 g Sbst.: 0.5597 g CO_2, 0.1160 g H_2O. — 0.3280 g Sbst.: 19.2 ccm N (20°, 740.5 mm).

$C_{57}H_{54}N_5O_{15}$. Ber. C 65.24, H 5.20, N 6.67.
Gef. » 64.99, » 5.53, » 6.64.

Versuche, das Trichlorid mit Glykokoll umzusetzen, ergaben kein befriedigendes Resultat. Man erhält zwar ein Kondensationsprodukt, doch dasselbe ist nicht rein und konnte auch nicht weiter gereinigt werden.

Stuttgart, Laborat. f. allgem. Chem. an der Techn. Hochschule.

---

414. F. Giesel: Über die ersten Zerfallprodukte des Aktiniums (Emaniums), über eine neue Emanation und über Bildung von Helium aus Aktinium.

(Eingegangen am 18. Juni 1907; mitget. in der Sitzung von Hrn. O. Hahn.)

1. Radioaktinium.

In früheren Abhandlungen[1]) habe ich schon angegeben, daß die aus Emanium-Lösungen erhaltenen künstlichen Bariumsulfatfällungen ihre Aktivität viele Monate lang beibehalten. Ebenso fiel es mir auf, daß das aus Emaniumpräparaten abgeschiedene Strontiumsulfat ein ähnlich langsames Abklingen zeigt[2]). Es war also anzunehmen, daß nicht Aktinium X mit einer Halbwertsperiode von 10 Tagen, sondern hauptsächlich ein Körper mit längerer Lebensdauer in diesen Schwefelsäure-Fällungen enthalten sein würde.

---

[1]) Diese Berichte **37**, 1697 [1904]; **38**, 778 [1905].

[2]) Diese Berichte **37**, 3966 [1904].

Kürzlich ausgeführte Bestimmungen der Abfallzeiten (Halbwertsperiode 19 Tage) stimmen in der Tat recht gut mit dem inzwischen von Hahn entdeckten Radioaktinium[1]) (Halbwertsperiode 19½ Tage) überein.

Aus meinen zitierten früheren Abhandlungen ergibt sich nunmehr schon, daß Schwefelsäure das Radioaktinium auszufällen vermag, wenigstens sobald Strontium oder Barium zugegen sind. Angegeben ist ferner[2]) bereits, daß das unlösliche Sulfat in lösliches Chlorid übergeführt und als Carbonat die aktive Substanz (also das Radioaktinium) wieder quantitativ gefällt werden kann[3]). Ammoniak dagegen fällt nicht, oder es kann das Radioaktinium nur bei Gegenwart von gewissen Salzen, z. B. Thorium- und Eisensalzen, bei Fällung der Hydroxyde mitgerissen werden. Es hat hiernach den Anschein, daß das Radioaktinium zu den alkalischen Erden gehört, oder ihnen nahe verwandt ist. Spektrogramme des Funkenlichtes vom Chlorid ausgesucht starker Präparate ergaben indessen bislang als Hauptbestandteile nur Strontium meistens neben sehr wenig Calcium und Barium; neue Linien waren nicht bemerkbar.

Hahn benutzte zur Fällung des Radioaktiniums fein verteilten Schwefel, der aus Natriumthiosulfat abgeschieden wurde. Ich habe analog öfter beobachtet, daß Schwefel, der sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Gegenwart z. B. von Ceri- oder Ferrisalzen ausscheidet, dasselbe leistet. Möglicherweise kommt aber bei beiden Reaktionen nicht, wie angenommen wird, die mechanische Wirkung des Schwefels in Betracht, sondern Bildung von etwas Schwefelsäure, welche dann sicher die Fällung des Radioaktiniums bewirkt[4]). Das gleiche gilt für die von Debierne und Marckwald angewendete Methode zur Abscheidung des Thors (resp. des Radioaktiniums) durch Natriumthiosulfat, wobei bekanntlich Thiosulfat zersetzt wird. Marckwald hatte ja schon erkannt[5]), daß hierbei sämtliches Aktinium in Lösung bleibt und daß das Thorium seine Aktivität langsam wieder verliert. Ich habe mich von der Richtigkeit der Marckwaldschen Angaben mehrfach überzeugt. Da Debierne mitgeteilt hat, daß das Aktinium dem Thorium nahe steht, so ist diese Angabe heute zu korrigieren. Das Aktinium fällt aus einem Gemische der Edelerden der Pechblende nie mit dem Thorium, sondern verbleibt bei den Cererden, vornehmlich dem Lanthan, wie ich gefunden habe.

---

[1]) Diese Berichte **39**, 1605 [1906]. [2]) Diese Berichte **37**, 3965 [1904].
[3]) Diese Berichte **37**, 3965 [1904].
[4]) Natriumthiosulfat enthält meist schon selbst etwas Sulfat.
[5]) Diese Berichte **38**, 2264 [1905].

Zu bemerken ist noch, daß ich meine starken Radioaktinium-Präparate nicht β-strahlenfrei und auch mit Emanation behaftet erhalten habe, was leicht erklärlich ist, da nach kurzer Zeit ja die weiteren Zerfallprodukte entstehen müssen. Hahn sagt ja auch, daß die α-Strahlung des Radioaktiniums nur kurz nach der Darstellung annähernd rein sei.

2. Aktinium X.

Aktinium X bleibt, wie aus obigem zu ersehen ist, durch Schwefelsäure praktisch ungefällt. Man kann es nachträglich durch Ammoniak in bekannter Weise vom Aktinium leicht trennen. Die Löslichkeit in Ammoniak ist aber eine beschränkte, so daß das Aktinium X nach genügender Konzentration teilweise durch Ammoniak[1]) ausfällt; ebenso durch kohlensaures Alkali; im letzteren Falle mit Spuren Strontium. Im Filtrat bleibt noch erheblich Aktinium X. Sämtliche 3 nach einander ausgeführten Teiltrennungen ergaben bei einer Annäherungsbestimmung unter Zugrundelegung von nur je 3 Beobachtungen eine Halbierungskonstante von 8—9 Tagen.

Meine Angabe in diesen Berichten **38**, 777 [1905], daß Aktinium X durch Schwefelsäure gefällt wird, ist also nach Bekanntschaft mit dem Radioaktinium zu modifizieren. Zunächst wird dieses gefällt, Aktinium X entsteht erst daraus.

Schwefelsäure kann zur Trennung von Radioaktinium und Aktinium X benutzt werden.

3. Neue Emanation.

Um die Boltwoodsche Behauptung: »Aktinium bilde langsam das Radium«, zu prüfen, wurden 0.2 g eines stärksten Emanium-Präparates aus Radiummutterlauge[2]), das 4 Jahre alt war, in Salzsäure gelöst und nach Filtration mit etwas Schwefelsäure versetzt. War Radium gebildet worden, so mußte es sich in der entstandenen Fällung finden. Leider war die Fällung eine so geringfügige, daß eine spektrographische Prüfung ausgeschlossen war. Die Aktivität des Filterchens mit der Substanz war trotzdem eine so große, daß nur ein sehr kleiner Bruchteil desselben zur Bestimmung der Aktivitätsänderungen mit der Zeit und ein Elektroskop mit besonders hoher Kapazität benutzt werden konnte. Die Aktivität nahm aber nicht, wie es bei Radium der Fall ist, zu, sondern ab und zwar, wie zu erwarten war,

---

[1]) Vergl. diese Berichte **38**, 778 [1905].

[2]) Diese Berichte **36**, 343 [1903].

in einem Tempo, das für Radioaktinium charakteristisch ist. Immerhin konnten dabei untergeordnete Mengen Radium sich nicht bemerkbar gemacht haben.

Da infolge der großen Differenzen in den Zerfallgeschwindigkeiten von Radium- und Aktiniumemanation (Halbwertsperiode für Radiumemanation 4 Tage, für Aktiniumemanation 4 Sekunden), man mit Leichtigkeit Spuren von ersterer in letzterer nachweisen kann, so wurde die Emanation des Filterchens einige Tage hindurch aufgesammelt, derart, daß selbiges in ein Reagensrohr gebracht, mit Watte überschichtet und mit einer Glasflasche von ca. $^1/_4$ l in Verbindung gesetzt wurde. Bei Bildung einer Emanation von längerer Lebensdauer, als die der Aktiniumemanation, mußte diese in die Glasflasche hineindiffundieren. Nach Abtrennung des Rohres mit dem Filter wurde nach ca. $^1/_2$ Stunde der Gasinhalt der Flasche unter Zwischenschaltung eines fest gepfropften Wattefilters durch Verdrängung mit Wasser in den vorher etwas evakuierten Zerstreuungsapparat nach Elster und Geitel übergeführt. Das Elektroskop zeigte in der Tat bei allen wiederholt und mit verschiedenen Präparaten, auch einem gereiften Aktiniumpräparat selbst, angestellten Versuchen die Gegenwart einer Emanation an durch Verlust der Ladung in Höhe von 200—400 Volt auf die Stunde berechnet, je nach der Menge resp. Zeitdauer des Verweilens der radioaktiven Substanz im Sammelapparat. Die Emanation konnte aber keine Radiumemanation sein, denn es fand weder ein für diese charakteristisches Ansteigen der Zerstreuungswerte während der ersten 1—2 Stunden, noch das darauf folgende Abfallen statt. Es zeigte sich ganz verschieden hiervon ein viel langsameres Anwachsen, nämlich innerhalb der ersten 2—3 Tage auf etwa das Doppelte des Anfangswertes (500—700 Volt pro Stunde). Alsdann blieb die Aktivität während der Beobachtungszeit von 2—3 Wochen konstant auf dieser Höhe. Nach dem Lüften des Apparates war schon nach einigen Stunden der Zerstreuungswert fast und am anderen Tage ganz auf das Normale gesunken. Hiernach kann keine feste, aktive Substanz (induzierte Aktivität) im Innern des Apparates sich niedergeschlagen haben. Auch staubförmige Substanz konnte nicht vorhanden sein, weil Wattefilter angewendet worden sind; vielmehr scheint ein gasförmiger Körper, eine Emanation vorzuliegen, die eine außergewöhnlich lange Lebensdauer besitzen muß.

Die neue Emanation scheint aus dem Zerfall der Aktiniumemanation und zwar in geringfügiger Menge hervorzugehen, wenn anders nicht in dem Radioaktinium- resp. Emaniumpräparat eine unbekannte Substanz enthalten ist, die ihrerseits die neue Emanation liefert.

3. Heliumbildung aus Aktinium.

Ich habe fast zu derselben Zeit, als ich meine Radium-Heliumröhren herstellte[1], also vor mehr als 2 Jahren, in ähnlicher Weise 0.5 g eines relativ starken Emaniumpräparates in Form von Oxyd in eine Geißler-Röhre eingeschlossen und möglichst evakuiert. Das Vakuum hat sich während dieser Zeit unverändert gehalten, und Helium konnte bei dem schwachen Leuchten des Gasinhalts nicht bemerkt werden. In letzter Zeit aber gelang es, nach dem Erhitzen der Substanz im Spektrum des Gasraumes okular die D_3-Linie des Heliums sicher zu identifizieren. Dies steht im Einklang mit einer früheren Angabe Debiernes[2], welcher in den vom Aktinium entwickelten Gasen, in ähnlicher Weise wie Ramsay beim Radium, Helium gefunden hat.

Mittel aus der Jagor-Stiftung waren auch bei dieser Arbeit von Nutzen.

---

415. S. Ruhemann: Zur Frage nach der Konstitution des Xanthoxalanils.

(Eingegangen am 18. Juni 1907.)

In einer im vorigen Jahre veröffentlichten Arbeit[3] habe ich gezeigt, daß das von W. Wislicenus durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf eine Mischung von Oxalsäureester und Acetanilid erhaltene und als Xanthoxalanil bezeichnete Produkt die Formel $C_{20}H_{12}O_5N_2$ besitzt. Die Tatsache, daß dasselbe sich leicht zersetzt, wenn es mit verdünntem Alkali auf dem Wasserbade erhitzt wird und dabei Dianilaconitsäure liefert, die ihrerseits durch Salzsäure in Aconitsäure übergeht, veranlaßte mich, der Verbindung die Struktur

$$\text{(I)}\quad C_6H_5.N\!\!<\!\begin{array}{l} CO.CH_2 \quad CO.CO \\ CO.\dot{C} = \dot{C}-CO \end{array}\!\!>\!N.C_6H_5$$

zuzuerteilen.

In dem vorletzten Hefte dieser Berichte teilen Wohl und Freund[4] die Ergebnisse einer in der mir unzugänglichen Dissertation von W. Freund niedergelegten Arbeit mit, welche sie zu der Ansicht

[1] Diese Berichte **38**, 2299 [1905]. [2] Compt. rend. **141**, 383 [1905].
[3] Journ. Chem. Soc. **89**, 1236, 1847 [1906].
[4] Diese Berichte **40**, 2304 [1907].

führten, daß das Xanthoxalanil als das Anhydrid des Oxymaleinsäureanils aufzufassen sei, und ihm daher die Formel

$$\text{(II)}\quad C_6H_5.N\!<\!\begin{array}{l}CO.\overset{}{C}H \quad CH.CO\\ CO.\ddot{C}.O.\ddot{C}-CO\end{array}\!>\!N.C_6H_5$$

zukomme. Sie stützen diese Annahme auf das von ihnen beobachtete Verhalten der Substanz gegenüber Anilin; bei der Digestion mit der Base bilden sich in ungefähr gleichen Mengen Anilinomaleinsäureanil,

$$C_6H_5.N\!<\!\begin{array}{l}CO.CH\\ CO.\ddot{C}.NH.C_6H_5\end{array},$$

und ein farbloser, hochschmelzender, unlöslicher Körper, den sie als Anilido-di-maleinsäureanil,

$$C_6H_5.N\!<\!\begin{array}{l}CO.C.N(C_6H_5).C.CO\\ CO.\ddot{C}H \qquad\quad H\ddot{C}.CO\end{array}\!>\!N.C_6H_5\,,$$

auffassen. Wohl und Freund sind der Ansicht, daß diese Reaktion sich mit Hilfe ihrer Formel (II) für Xanthoxalanil besser erklären lasse als mit der von mir aufgestellten (I), weil »es schwer verständlich erscheint, daß ein durch Kohlenstoffbindung entstandenes Kondensationsprodukt (I) durch Anilin bei Wasserbadtemperatur etwa zur Hälfte wieder zerlegt wird«. Ich meine aber, daß dieses Verhalten des Xanthoxalanils in gutem Einklang mit der Formel I steht, wenn man annimmt, daß zunächst Anilin addiert wird und alsdann Spaltung des Additionsproduktes in Anilinomaleinsäureanil und Oxymaleinsäureanil erfolgt:

$$C_6H_5.N\!<\!\begin{array}{l}CO.CH_2 \qquad\qquad\quad CO.CO\\ CO.\dot{C}(NH.C_6H_5).\dot{C}H.CO\end{array}\!>\!N.C_6H_5$$

$$= C_6H_5.N\!<\!\begin{array}{l}CO.CH\\ CO.\ddot{C}.NH.C_6H_5\end{array} + \begin{array}{l}CO-CO\\ CH_2.CO\end{array}\!>\!N.C_6H_5\,.$$

Ein solcher Vorgang entspricht vollkommen der Zersetzung analoger Verbindungen, die aus der Vereinigung von organischen Basen mit Äthylenderivaten entstehen; ich erinnere z. B. an die Einwirkung von Basen auf Dicarboxyglutaconsäureester und auf ungesättigte Ketone. Das zweite Spaltungsprodukt, Oxymaleinsäureanil, das sich bei vorstehender Reaktion bildet, wird sich alsdann mit Anilin zu dem von Wohl und Freund als Anilido-di-maleinsäureanil bezeichneten Körper kondensieren, dem jedoch, wie ich glaube, eine andere Struktur zukommen wird, als die von jenen Herren angenommene, weil man erwarten sollte, daß eine Substanz von obiger Formel gefärbt sein müßte, wie es das Xanthoxalanil ist.

Wie der Vorgang, der sich bei der Einwirkung von Anilin auf das Xanthoxalanil vollzieht, eine befriedigende Erklärung durch die

Formel I findet, so gestattet sie auch die Deutung der von Wohl und Freund angegebenen Eigenschaft des Körpers, in zwei Formen aufzutreten, nämlich in der von mir durch Krystallisation aus Nitrobenzol erhaltenen roten Modifikation und in einer gelben, die in einander überführbar sind. Außerdem spricht das Verhalten des in ähnlicher Weise wie das Xanthoxalanil entstehenden Dithioxanthoxanils, über das ich kürzlich berichtet habe[1]), gegen eine Formel, die der von Wohl und Freund für Xanthoxalanil aufgestellten analog ist.

416. A. Hantzsch: Über die Ionen- und chromophore Indicatorentheorie.

(Eingegangen am 20. Juni 1907.)

Die unter gleichem Titel soeben publizierte Veröffentlichung von P. Rohland[2]) gibt mir willkommenen Anlaß, einer irrigen Auffassung entgegenzutreten, die merkwürdigerweise noch immer bei einigen Chemikern fortbesteht, obgleich sie eigentlich, obgleich noch nicht im Zusammenhang, bereits längst widerlegt ist.

Nach Hrn. P. Rohland basiert die chemische Theorie der Indicatoren, nach welcher deren Farbenveränderung auf Veränderung der Konstitution beruht, nur auf »Hypothesen desselben Wahrscheinlichkeitsgrades wie die Annahme der Ionen-Indicatorentheorie, nach der diese Stoffe, die an sich farblos sind, nur infolge der Dissoziation gefärbte (soll heißen farbige) Ionen bilden können«. Ich soll mich daher gegen diese letztere Ansicht, die Hr. Rohland speziell am Phenolphthalein verteidigt hat, »mit Unrecht« gewendet haben.

Hr. Rohland behauptet zunächst, daß die Grundlagen der chemischen Theorie der Indicatoren keine Erfahrungstatsachen sind und sein können. Tatsache ist aber folgendes: Farbige Stoffe, wie $KMnO_4$, $HMnO_4$ und MnO_4-Ion oder Cuprisulfat und Cupri-Ion besitzen das gleiche Absorptionsspektrum. Diese »optische Isomorphie«, in welcher nach dem übrigens vortrefflichen kurzen »Abriß der Spektroskopie und Colorimetrie von E. Baur« angeblich für die Theorie »der Lichtabsorption eine eigentümliche Schwierigkeit liegt«, zeigt nur, daß die einfachste Annahme auch die einzig mögliche ist: daß nämlich in den betr. Permangan- und Kupferverbindungen die Komplexe MnO_4 und $Cu(H_2O)x$ (wohl $Cu(H_2O)_4$) als wahre Chromophore die Körperfarbe

[1]) Journ. Chem. Soc. **91**, 797 [1907].

[2]) Diese Berichte **40**, 2172 [1907].

tragen, und daß diese Farbe durch die Bildung von Salzen bezw. Ionen nicht merklich beeinflußt wird. Daß dies auch für organische farbige Stoffe gilt, wird demnächst bewiesen werden. Wenn also diese einfachsten Erscheinungen — Unabhängigkeit der Körperfarbe von der Ionisation — bei vielen anorganischen und organischen Stoffen (z. B. Kupferchlorid, Helianthin und sämtlichen Indicatoren) nicht vorhanden sind, so bedeutet das, daß sich derartige Moleküle bei der Lösung, Dissoziation, Salzbildung usw. auch chemisch verändern; sei es durch Umlagerungen, wie bei Pseudosäuren und Pseudobasen; sei es durch Anlagerungen, d. i. Bildung von Hydraten, komplexen Verbindungen usw., wie bei vielen Salzen, Nitrokörpern usw. Jedenfalls ist die Behauptung Rohlands, daß farblose Stoffe durch bloße Dissoziation farbige Ionen bilden können, nicht bewiesen. Wohl aber ist umgekehrt vielfach bewiesen, daß an sich farblose Stoffe durch Isomerisation farbige Ionen liefern, und umgekehrt, so z. B. in der Reihe der Acridoniumbasen, der dem Phenolphthalein verwandten Anilinfarbstoffe usw. Somit liegen keineswegs »zwei Hypothesen desselben Wahrscheinlichkeitsgrades« vor; vielmehr stimmt die chemische Theorie der Indicatoren, nicht aber die Theorie der Ionen-Indicatoren mit den bisher bekannten Tatsachen überein.

Um nun speziell zum Phenolphthalein überzugehen, so soll die Tatsache, daß die rotvioletten Salzlösungen durch starke Alkalien entfärbt werden, nach Hrn. Rohland für die chemische Theorie »logische Schwierigkeiten« ergeben, welche nach der Ionen-Indicatorentheorie durch die »einfachere Annahme« angeblich beseitigt werden, daß das nicht dissozierte Phenolphthalein farblos und das negative Ion rot sei. Auch diese Annahme wird durch alle bekannten Tatsachen als unrichtig erwiesen. Erstens sind die Phenolphthaleinsalze auch im festen, also undissoziierten Zustand farbig; zweitens existiert bekanntlich nach Green und King ein farbiger chinoider Phenolphthaleinäther, dessen nach Hans Meyer[1]) etwas problematische Existenz im hiesigen Laboratorium durch Hrn. Kurt Meyer sichergestellt ist. Vor allem aber bleibt, zufolge eines sehr wichtigen Versuches von Green und A. G. Perkin[2]) eine durch Alkali entfärbte Lösung beim Abstumpfen des Alkalis auch bei starker Verdünnung anfangs farblos und wird erst beim Erhitzen wieder rot, was nur chemisch erklärt werden kann: daß nämlich die farbigen Phenolphthaleinsalze durch Alkalien (ebenso wie die Anilinfarbstoffsalze durch Säuren) wohl unter Aufnahme von Wasser; chemisch verändert und dadurch entfärbt werden. Auch diese Tatsache muß Hrn. Rohland unbekannt geblieben sein; denn durch

[1]) Diese Berichte **40**, 2431 [1907].

[2]) Journ. chem. Soc. **85**, 398.

sie fällt seine ganze Kritik dahin. Ich brauche mich daher mit seinen weiteren Auslassungen über die »Unzulänglichkeit« der chemischen Theorie und die »überflüssige Belastung« der Ionen-Indicatorentheorie durch erstere nicht weiter zu befassen. Tatsächlich ist die von Hrn. Rohland vertretene Auffassung »evident unrichtig«, und die »Denkschwierigkeiten«, in welche die chemische Theorie nach seiner Ausdrucksweise geraten soll, liegen tatsächlich nicht auf der Seite der Vertreter dieser Theorie, zu der übrigens alle die zahlreichen Forscher gehören, die sich experimentell mit dem Phenolphthalein beschäftigt haben. Denn alle stimmen darin überein, daß die Salze eine andere Konstitution haben, und weichen nur in der Deutung dieser Konstitutionsverschiedenheit voneinander ab. So habe auch ich das Phenolphthalein ebenso wie alle anderen Indicatoren auf Grund des von mir zuerst ausgesprochenen Satzes, daß die Veränderung der Körperfarbe bei der Salzbildung eine chemische Veränderung anzeige, von jeher für eine Pseudosäure gehalten, und dies nur bei der völligen Analogie dieses sauren Triphenylmethanderivates mit den nächst verwandten Pseudo-(Carbinol)-basen der Amido-Triphenylmethane als selbstverständlich nicht besonders hervorgehoben. Dies sei nachträglich nur mit Bezug auf eine kürzlich erschienene Mitteilung von Margosches[1]) erwähnt.

Daß die »Schwächen, welche die chromophore Indicatorentheorie auch in bezug auf das Methylorange nach Ansicht des Hrn. Rohland aufweist«, ebensowenig existieren und daß die Verhältnisse hier im wesentlichen gerade so liegen, wie sie von Hrn. Rohland bestritten werden, wird demnächst nachgewiesen werden.

Zum Schluß sei nur noch auf einen anderen Punkt der Chemie der Indicatoren eingegangen, der in der oben erwähnten Broschüre von E. Baur auf S. 65 folgendermaßen ausgesprochen wird: »Auffallend möchte es (bei Annahme der chemischen Indicatorentheorie) nur scheinen, daß die Geschwindigkeit der anzunehmenden Umlagerung von der Größenordnung der Ionenreaktionen sein muß, da an dem Indicator keinerlei Trägheit zu bemerken ist.« Die Tatsache, daß Indicatoren unendlich schnell umschlagen, ist allerdings richtig — aber nur deshalb, weil dies von der Praxis, nicht aber auch von der Theorie verlangt wird, oder mit anderen Worten: weil man nur (fast) unendlich schnell umschlagende Stoffe als Indicatoren verwenden kann. Beispielsweise könnte man theoretisch statt *p*-Nitrophenol auch Dinitroäthan als Indicator gebrauchen (wenn davon abgesehen wird, daß letzteres weniger empfindlich ist); denn beide Stoffe werden bei

---

[1]) Ztschr. angew. Chem. **20**, 181 [1907].

einer gewissen Konzentration von H-Ionen in wäßriger Lösung entfärbt — das Nitrophenol mit unmeßbarer, aber das *aci*-Dinitroäthan ($CH_3.C(NO_2)_2H \rightarrow CH_3.CH(NO_2)_2$) mit meßbarer Geschwindigkeit. Ferner: Nach den Arbeiten von Osswald und mir[1]) steigt die Isomerisationsgeschwindigkeit der chinoiden Anilinfarbstoffbasen in farblose Carbinol-Pseudobasen schon bei geringer konstitutiver Änderung sehr rasch von relativ kleinen bis zu sehr großen, sogar unmeßbar großen Werten. Letztere werden sogar am häufigsten beobachtet; Indicatoren wie Phenolphthalein bilden also gar keine Ausnahme, sondern eher die Regel. So verwendet man eben nur deshalb Stoffe mit unmeßbarer Isomerisationsgeschwindigkeit als Indicatoren, weil sich Stoffe mit meßbarerer Umlagerungsgeschwindigkeit praktisch nicht hierfür eignen. Die Indicatoren nehmen also durchaus nicht, wie vielfach angenommen zu werden scheint, eine Ausnahmestellung gegenüber den übrigen Stoffen ein, die gleichzeitig mit chemischen Veränderungen auch die Körperfarbe verändern.

---

417. H. Reitter und Edgar Hess: Über die Darstellung einiger aliphatischer Orthoketonäther und Orthosäureester.

[Aus dem Chem. Institut der Handels-Hochschule in Cöln.]

(Eingegangen am 12. Juni 1907.)

Die im folgenden beschriebenen Versuche sind schon vor längerer Zeit veranlaßt worden durch den Wunsch des einen von uns (E. Hess), Homologe des Claisenschen Orthoäthyläthers des Acetons, $(CH_3)_2C(OC_2H_5)_2$, darzustellen, um sie auf ihre physiologischen, vielleicht hypnotischen Wirkungen prüfen zu lassen.

Das eben genannte Derivat des Acetons gewann Claisen auf drei Arten: 1. durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus β-Diäthoxybuttersäure, deren Ester durch Kondensation von Acetessigester mit Orthoameisenester dargestellt wurde, 2. bequemer und einfacher direkt aus Aceton durch Behandlung mit Orthoameisenester[2]) und, einige Zeit später die Methode abermals vereinfachend, 3. aus Aceton mit »nas-

---

[1]) Diese Berichte **33**, 278 und 752 [1900].

[2]) Diese Berichte **29**, 1007 [1896].

cierendem« Orthoameisenester, d. h. mit Formimidoätherchlorhydrat + Alkohol[1]).

$$1.\ CH_3.C(OC_2H_5)_2.CH_2.CO_2H = CO_2 + (CH_3)_2C(OC_2H_5)_2$$

$$2.\ (CH_3)_2CO + HC(OC_2H_5)_3 = HCO_2C_2H_5 + (CH_3)_2C(OC_2H_5)_2$$

$$3.\ (CH_3)_2CO + HC{<}^{NH_2Cl}_{OC_2H_5} + 2\,C_2H_5OH$$
$$= NH_4Cl + HCO_2C_2H_5 + (CH_3)_2C(OC_2H_5)_2.$$

Bei mehreren Versuchen, die Reaktion 2., welche uns zunächst die zweckdienlichste schien, praktisch kennen zu lernen, sind die für die Kondensation geeigneten Bedingungen leider nicht getroffen worden. Wohl wurde in unseren Destillaten wiederholt der charakteristische pfefferminzartige Geruch des Orthoacetonäthers beobachtet, die Ausbeuten ließen jedoch so viel zu wünschen übrig, daß wir die Versuche abbrachen. Die Reaktion 3. war aber für uns nicht ausführbar, weil uns ein für das Experimentieren mit wasserfreier Blausäure geeigneter Arbeitsraum nicht zur Verfügung stand. H. Reitter schlug daher vor, zu versuchen, anstatt des Formimidoätherchlorhydrates das entsprechende Derivat des Acetonitrils, das Chlorhydrat des Acetimidoäthers, mit Alkohol und Ketonen in Reaktion zu bringen, die gewünschten Synthesen also anstatt mit nascierendem Orthoameisenester mit nascierendem Orthoessigester zu bewerkstelligen. Abgesehen von der Gefahrlosigkeit seiner Handhabung wurde dabei an die Verwendbarkeit des als Nebenprodukt der Steinkohlenteerdestillation leicht zugänglichen Acetonitrils auch für andere Synthesen, welche bisher mit Blausäure ausgeführt werden, gedacht.

Zur Darstellung aliphatischer Orthoketonäther mittels Imidoätherchlorhydraten kann man, wie unsere Versuche zeigen, die wasserfreie Blausäure nicht nur durch Acetonitril, sondern — für den Orthoacetonäthyläther Claisens wenigstens ist dies bis jetzt festgestellt — auch durch das, soweit wir übersehen, billigste Nitril, Benzylcyanid, ersetzen[2]).

Ferner ergab sich, daß entgegen den Angaben Pinners[3]) außer der Blausäure auch die Nitrile der Essigsäure und Propionsäure über die entsprechenden Imidoätherchlorhydrate in Orthosäureester übergeführt werden können. Ohne Zusatz eines Ketons vollzieht sich also die Reaktion:

$$Alk.C.{<}^{NH_2Cl}_{OC_2H_5} + 2\,C_2H_5OH = NH_4Cl + Alk.C(OC_2H_5)_3.$$

---

[1]) Diese Berichte **31**, 1010 [1898].

[2]) Das Verfahren ist zum Patent angemeldet worden.

[3]) Pinner, Die Imidoäther und ihre Derivate. Berlin 1892, S. 8, vergl. auch S. 23.

Experimenteller Teil.

Nitrile und Imidoätherchlorhydrate.

Die verwendeten Nitrile wurden nach den Vorschriften Pinners auf die Imidoätherchlorhydrate verarbeitet, d. h. es wurde in das Gemisch von 1 Mol. Nitril und 1 Mol. absolutem Alkohol 1 Mol. Chlorwasserstoff unter Eiswasserkühlung und ständigem Umschütteln eingeleitet und nachher im Eisschrank bis zum völligen Erstarren stehen gelassen. Mit den von Kahlbaum bezogenen Nitrilen haben wir stets gute Erfolge gehabt, wenn auf Trockenheit der Reagenzien und möglichst quantitatives Arbeiten geachtet wurde. Zur Abhaltung der Feuchtigkeit vom Reaktionsgemisch genügte für die Verarbeitung der beiden aliphatischen Nitrile ein Schutz durch Chlorcalcium; bei der Verarbeitung des Benzylcyanides haben wir wegen der auch von Pinner schon beobachteten starken Empfindlichkeit des entsprechenden Imidoätherchlorhydrates Phosphorpentoxyd als Trockenmittel benutzt. Wir konnten so die Chlorhydrate des Acetimidoäthyläthers und namentlich des Propion- und Phenylacet-imidoäthers glatt und erheblich rascher krystallisiert erhalten als Pinner[1]).

Vor der weiteren Verwendung wurden die rasch zerkleinerten Präparate in ein Vakuum über Ätznatron und Schwefelsäure (oder Phosphorpentoxyd) gestellt, bis ein etwa vorhandener Überschuß an Chlorwasserstoff durch den Geruch nicht mehr wahrnehmbar war.

Das reine Acetimidoätherchlorhydrat, welches wir wiederholt in größeren Mengen dargestellt haben, konnte im Exsiccator oder in gut verschlossener Flasche monatelang unzersetzt verwahrt werden[2]). Die beiden anderen Imidoätherchlorhydrate haben wir bald nach der Darstellung verarbeitet, können daher über ihre Haltbarkeit nichts aussagen.

In einzelnen Operationen erhielten wir an Chlorhydraten des

Acetimidoäthyläthers:

aus	20 g	Acetonitril	+ 23 g	Alk.	+ 17 g	HCl:	56 g	(statt 60 g)
»	100 »	»	+ 112 »	»	+ 87 g	» :	248 »	(» 299 »)

Propionimidoäthyläthers:

aus	20 g	Äthylcyanid	+ 16.7 g	Alk.	+ 13 g	HCl:	48 g	(statt 49.7 g)
»	30 »	»	+ 25 »	»	+ 19.5 »	» :	60 »	(» 74.5 »)

Phenylacetimidoäthyläthers:

aus	20 g	Benzylcyanid	+ 8 g	Alk.	+ 6 g	HCl:	34 g	(statt 34 g)
»	50 »	»	+ 19.6 »	»	+ 15.3 »	» :	80 »	(» 84.9 »)
»	60 »	»	+ 23.5 »	»	+ 18 »	» :	92 »	(» 101.5 »)

---

1) ibid. S. 27, 28, 65.

2) Das Präparat ist neuerdings käuflich.

Orthoketonäthyläther.

Bei der Darstellung dieser Substanzen sind wir den Vorschriften Claisens[1]) gefolgt.

Diäthyläther des Orthoacetons, $(CH_3)_2C(OC_2H_5)_2$.

Die Synthese wurde ausgeführt mit 18.5 g Aceton (1 Mol.), 75 g Alkohol (ca. 5 Mol.) und 80 g (ca. 1¹/₄ Mol.) Phenylacetimidoäthylätherchlorhydrat. Wir erhielten 18 g (ber. 42 g) analysenreiner Substanz vom Sdp. 114° (Claisen: 114°). Unsere Ausbeute (43 % der Theorie) erreichte die Ausbeute Claisens (67 %) wohl nicht, dürfte sich jedoch bei Wiederholung des Versuchs besser gestalten. Wahrscheinlich wird man auch durch Verwendung der Schüttelmaschine hier wie bei den folgenden Präparaten das längere Stehenlassen der Reaktionsgemische teilweise sparen können.

Die Analyse dieser Substanz hat Hr. Dr. A. Weindel ausgeführt.

0.1979 g Sbst.: 0.4633 g CO_2, 0.2128 g H_2O.

$C_7H_{16}O_2$. Ber. C 63.63, H 12.12.
Gef. » 63.85, » 11.95.

Diäthyläther des Ortho-Methyläthylketons, $(CH_3)(C_2H_5)C(OC_2H_5)_2$.

In denselben molekularen Verhältnissen wurden in Reaktion gebracht 37 g Methyläthylketon, 118.5 g absoluter Alkohol und 80 g Acetimidoätherchlorhydrat. Bei öfterem Durchschütteln schien die Umsetzung nach 8—10 Tagen beendet zu sein.

Sdp. 120°, Sdp_{100}. 68° (Bad 80°). Ausbeute 31 g = 41 % der Theorie.

0.2436 g Sbst.: 0.5838 g CO_2, 0.2636 g H_2O. — 0.2231 g Sbst.: 0.5389 g CO_2, 0.2458 g H_2O.

$C_8H_{18}O_2$. Ber. C 65.75, H 12.33.
Gef. » 65.36, 65.88, » 12.02, 12.25.

Diäthyläther des Orthodiäthylketons, $(C_2H_5)_2C.(OC_2H_5)_2$.

Aus 50 g Diäthylketon, 135 g Alkohol und 91 g Acetimidoätherchlorhydrat wurden erhalten 30 g (32 % der Theorie) analysenreiner Orthoäther vom Sdp. 154°. Sdp_{13}. 49° (Bad 60°).

0.4004 g Sbst.: 0.9940 g CO_2, 0.4518 g H_2O. — 0.1522 g Sbst.: 0.3787 g CO_2, 0.1697 g H_2O.

$C_9H_{20}O_2$. Ber. C 67.50. H 12.50.
Gef. » 67.70, 67.86, » 12.54, 12.39.

---

[1]) Diese Berichte **31**, 1010 [1898].

Diäthyläther des Orthodipropylketons, $(C_3H_7)_2C(OC_2H_5)_2$.

25 g Keton, 50 g Alkohol und 33 g Acetimidoätherchlorhydrat ergaben 24 g (55 % der Theorie) Orthoäther. Sdp_{12}. 69—70° (Bad 77°).

0.3241 g Sbst.: 0.8338 g CO_2, 0.3694 g H_2O.

$C_{11}H_{24}O_2$. Ber. C 70.21, H 12.76.
Gef. » 70.17, » 12.66.

Die von uns dargestellten bisher nicht bekannten Orthoketonäthyläther sind wie das Claisensche Acetonderivat farblose Flüssigkeiten von angenehmem, an Pfefferminz erinnerndem Geruch. Physiologische Wirkungen sind an ihnen nach den Untersuchungen des Hrn. Geh. Rat J. v. Mering (Halle) nicht zu beobachten gewesen.

Orthosäureester.

Orthoessigsäureäthylester, $CH_3.C(OC_2H_5)_3$.

Nachdem wir zu den eben beschriebenen Synthesen »nascierenden« Orthoessigester benutzt hatten, lag der Versuch nahe, den bisher nur aus dem schwer zugänglichen Methylchloroform mit Äthylat und vielleicht auch noch nicht rein dargestellten Orthoessigester [1]) aus dem Acetimidoäthylätherchlorhydrat mit Alkohol zu gewinnen.

Läßt man ein Gemisch von Acetimidoätherchlorhydrat und überschüssigem absolutem Alkohol (ca. 5 Mol.) bei Zimmertemperatur stehen, so kann man schon am folgenden Tage die Abscheidung glänzender Krystalle von Salmiak beobachten. Nach 8—14 Tagen, wenn eine Vermehrung dieser Krystalle anscheinend nicht mehr stattfand, haben wir das Reaktionsgemisch in gleicher Weise weiter verarbeitet, wie oben für die Darstellung der Orthoketonäther angegeben ist (Claisen l. c.).

Bei einem Versuch, die Behandlung mit Eiswasser zu sparen und das ätherisch-alkoholische Filtrat vom Salmiak direkt zu fraktionieren, war der übergehende Orthoessigester durch Acetamid verunreinigt, welches offenbar während der Destillation gebildet wird durch Spaltung unzersetzt gebliebenen gelösten Imidoätherchlorhydrats.

Der reine Orthoessigester ist eine wasserhelle, angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp_{748}. 145—146°. Sdp_{13}. 41—42°.

Ausbeute: 26—42 g aus 50 g Imidoätherchlorhydrat (33—50 % d. Theorie).

0.1486 g Sbst.: 0.3240 g CO_2, 0.1478 g H_2O. — 0.2996 g Sbst.: 0.6524 g CO_2, 0.3009 g H_2O.

$C_8H_{18}O_3$. Ber. C 59.26, H 11.11.
Gef. » 59.46, 59.39, » 11.05, 11.16.

---

[1]) Die Originalliteratur (Geuther) sowie das Referat Z. **1871**, 118 stehen uns leider nicht zur Verfügung. S. Jahresber. für Chem. **1870**, 442.

Orthopropionsäureäthylester, $C_2H_5.C(OC_2H_5)_3$ [1]),
wurde ebenso aus Propionimidoätherchlorhydrat (s. o.) und Alkohol dargestellt.

Dem Orthoessigester ähnlich riechende Flüssigkeit vom Sdp_{766}. 161°. Sdp_{12}. 54.2° (Bad 60°).

Ausbeute: 30 g aus 60 g Imidoätherchlorhydrat.

0.1924 g Sbst.: 0.4337 g CO_2, 0.1972 g H_2O. — 0.1520 g Sbst.: 0.3402 g CO_2, 0.1575 g H_2O.

$C_9H_{20}O_3$. Ber. C 61.36, H 11.36.
Gef. » 61.48, 61.04, » 11.39, 11.51.

Die Untersuchungen über Orthoketonäther und Orthosäureester[2]) werden nach mehreren Richtungen hin fortgesetzt. Zunächst will E. Hess die Reaktionsfähigkeit dieser Substanzen studieren.

418. K. Arndt und K. Willner: Anodische Störungen bei der Sahmelzflußelektrolyse.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. Juni: eingegangen am 26. Juni 1907.)

Der elektrische Strom bietet der Theorie noch ein sehr bequemes Mittel, um Salze zu zerlegen, in Wirklichkeit aber ist seine Anwendung sehr oft mit zahlreichen Schwierigkeiten verbunden, weil Nebenreaktionen auftreten. Bei der Elektrolyse geschmolzener Salze sind derartige Störungen besonders häufig, weil die meist sehr hohe Temperatur die unerwünschten Nebenvorgänge außerordentlich begünstigt.

Leitet man z. B. in geschmolzenes Chlorzink den elektrischen Strom, so scheidet sich nicht ohne weiteres kompaktes Zink an der Kathode ab, sondern das Metall verteilt sich als feiner, bläulicher Nebel in der Schmelze, gelangt in die Nähe der Anode und vereinigt sich mit dem dort entwickelten Chlorgas wieder zu Zinkchlorid. Erst wenn durch langandauernde Elektrolyse die letzte Spur von Wasser aus der Schmelze vertrieben ist, erscheinen große Tropfen von flüssigem Zink an der Kathode.

Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Chlorcalcium sind in verschiedener Hinsicht die Schwierigkeiten noch größer wie beim Zink, weil das Calciummetall chemisch aktiver und die Temperatur der Schmelze wesentlich höher ist. Indessen gelang es bekanntlich

[1]) von Tschitschibabin (diese Berichte **38**, 565 [1905]) beobachtet, aber nicht rein erhalten.

[2]) D. R. P. ang.

vor einigen Jahren fast zu gleicher Zeit verschiedenen Forschern, diese Schwierigkeit, daß das abgeschiedene Calciummetall wieder verloren geht, siegreich zu überwinden, und seitdem wird das früher so kostbare Metall in beliebigen Mengen fabrikmäßig hergestellt.

Dieser Fortschritt ist in erster Linie dem sorgfältigen Studium der kathodischen Vorgänge zu verdanken, um deren Aufklärung sich besonders Richard Lorenz große Verdienste erworben hat. Die Vorgänge an der Anode sind, als minder wichtig, weniger untersucht worden.

Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Chlorbarium war ich genötigt, verhängnisvollen Störungen, die an der Anode auftraten, meine volle Aufmerksamkeit zu widmen. Als Elektrolysiergefäß diente mir entweder ein großer Porzellantiegel oder ein Eisentiegel, den ich mit Schamotte ausgekleidet hatte. Im ersten Fall wurde im Kryptolofen erhitzt, im zweiten Falle das Salz mit dem Lichtbogen eingeschmolzen und durch den Elektrolysierstrom selber im Fluß erhalten. Als Kathode benutzte ich einen dicken Eisendraht, als Anode einen Kohlenstab. Wenige Minuten, nachdem der Strom eingeleitet war, stieg plötzlich der Widerstand des Bades gewaltig an, so daß eine Spannung von 30 bis 60 Volt nötig wurde, um nur einen mäßig starken Strom durch die Schmelze zu treiben, während vorher 6—10 Volt genügten, um mit 20—40 Ampère zu elektrolysieren.

Beim Hochschnellen der Badspannung umkleidete sich die Kohle mit einem schmalen, bläulichen Lichtkranz und die Chlorentwicklung setzte aus; die Schmelze geriet in heftige Bewegung und die Elektrolyse mußte unterbrochen werden.

Die gleiche Störung trat beim Chlorstrontium ein, während die Elektrolyse von Chlorcalcium in der Regel ganz ruhig bei 6 Volt Spannung verlief.

Durch Bewegen der Anode gelang es oft, die abnorme Badspannung vorübergehend zu beseitigen; zugleich verschwand der merkwürdige Lichtkranz und reichliche Blasen von Chlorgas perlten wieder aus der Kohlenanode hervor.

Die beschriebene anodische Störung ist schon von anderen Beobachtern in ähnlichen Fällen, z. B. bei der Aluminiumdarstellung bemerkt und dadurch erklärt worden, daß sich eine isolierende Gasschicht zwischen Anode und Schmelze bildet.

Warum trat aber diese eigenartige Störung nur beim Strontium und Barium, dagegen nicht bei Calcium auf?

In beiden Fällen entwickelt sich bei der Elektrolyse dasselbe Gas an der Anode, nämlich Chlor; indessen ist die Temperatur

verschieden, da Chlorcalcium bei 774°, Chlorstrontium bei 873° und Chlorbarium erst bei 950° schmilzt.

Es gelang uns aber nicht, die Störung beim Chlorcalcium durch Überhitzen künstlich zu erzeugen, selbst dann nicht, als wir die Temperatur der Schmelze bis auf 1100° steigerten. Im Gegenteil sank die Badspannung entsprechend der mit der Temperatur wachsenden Leitfähigkeit des geschmolzenen Salzes.

Die erheblich schlechtere Leitfähigkeit des Strontium- und Bariumsalzes konnte Schuld sein. Der eine von uns[1]) schuf eine Methode, um die Leitfähigkeit der Schmelzen zu messen, und stellte fest, daß der vermutete Unterschied in der Leitfähigkeit zwar vorhanden, aber nicht groß genug ist, um die Tatsachen zu erklären.

Eine schlecht leitende, feste Schicht, die durch Nebenreaktionen infolge der Elektrolyse an der Kohle abgeschieden wird, könnte Schuld sein. Da ein großer Teil des elektrolytisch abgeschiedenen Metalls an die Oberfläche der Schmelze stieg und verbrannte, bildete sich Oxyd; die Schmelze wurde alkalisch. War das Calciumoxyd in seinem geschmolzenen Chlorid leicht löslich, Strontiumoxyd aber schwer löslich, so konnte sich im zweiten Falle eine schlecht leitende Oxydschicht an der Kohle ablagern. Der eine von uns[2]) untersuchte die Löslichkeit der drei Erdalkalioxyde und fand, daß in allen Fällen die Löslichkeit beträchtlich war und zwar gerade entgegen seiner Vermutung vom Calcium zum Barium bedeutend anstieg.

Eine Carbidschicht, die möglicherweise durch Reaktion zwischen der Kohle und verirrtem Metall gebildet sein konnte, war an der Kohlenanode nicht nachzuweisen; dagegen fanden wir kleine Mengen von Kieselsäure in der Salzkruste, welche die aus der Schmelze gehobene Kohle umgab. Da das von Kahlbaum gelieferte Strontiumchlorid keine nachweisbaren Mengen von Kieselsäure und die Kohle nur 0.02 % Kieselsäure enthielt, so mußte diese Verunreinigung aus dem Porzellantiegel bezw. der Schamotteschicht stammen: Durch die alkalisch gewordene Schmelze wird der Tiegel angegriffen und Silicate gelangen in die Schmelze.

War die Kieselsäure Schuld, so mußte in kieselsäurefreien Gefäßen die Störung ausbleiben. Als wir in einem Magnesiatiegel der Kgl. Porzellanmanufaktur, deren Magnesia nur 0.08 % Kieselsäure enthält, Chlorstrontium elektrolysierten, da trat wirklich die Störung

[1]) K. Arndt, Leitfähigkeitsmessungen an geschmolzenen Salzen, Ztschr. für Elektrochemie **12**, 337 [1906].

[2]) Diese Berichte **40**, 427 [1907].

erst nach längerer Zeit und wesentlich schwächer auf. Als wir schließlich einen einfachen, eisernen Trog ohne Schamottefütterung benutzten und nach Beginn der Elektrolyse die Anode gegen eine frische Kohle austauschten, da konnten wir Chlorstrontium bei 13 Volt und 35 Amp. stundenlang elektrolysieren. Gelegentlich stieg einen Augenblick der Badwiderstand, sank aber sofort wieder auf den normalen Wert. Gleich bei dem ersten Versuch gelang es uns nun, metallisches Strontium in kompakten Stücken zu gewinnen.

Auch eine zweite Prüfung unserer Annahme gelang. Durch Eintragen kleiner Kieselsäuremengen konnten wir die niedrige Badspannung von geschmolzenem Chlorcalcium willkürlich über 30 Volt heben. Nach einiger Zeit verschwand diese hohe Spannung, kehrte aber sofort zurück, sobald wir von neuem etwas Kieselsäure eintrugen.

Die Abscheidung von Kieselsäure ist also die wahre Ursache der anodischen Störung. Die von der Schmelze aufgenommenen Silicate werden wegen ihrer niedrigen Zersetzungsspannung vorzugsweise vom Strom zerlegt und dabei die Anode mit einer dünnen Kieselsäurehaut umkleidet, hinter der sich, wie hinter einer Mauer, eine Gasschicht um die Kohle bildet, welche der elektrische Strom in zahllosen winzigen Lichtbögen durchsetzt.

Durch rasches Bewegen der Kohle kann manchmal die Kieselsäurehaut abgeschleudert werden; dabei verschwindet auch die isolierende Gasschicht und die regelmäßige Elektrolyse setzt wieder ein.

Wie Untersuchungen von W. Löwenstein, die noch nicht abgeschlossen sind, ergaben, lösen sich in geschmolzenem Chlorcalcium etwa 4 % Kieselsäure; Chlorstrontium nimmt weniger Kieselsäure auf und der Lösungsvorgang beansprucht hier außerordentlich viel längere Zeit. Damit wäre schließlich auch erklärt, warum beim Chlorstrontium die Verunreinigung durch Kieselsäure auf der Anodenkohle eine feste Schicht erzeugt, die sich beim Chlorcalcium nur ausnahmsweise bildet. Es kommt noch hinzu, daß das stärker alkalische Strontium silicathaltige Gefäße weit heftiger angreift.

Auf derselben Ursache, daß die Anode von Kieselsäure oder anderen schlecht leitenden und schlecht löslichen Stoffen[1]) überzogen wird, mögen wohl auch die Störungen beruhen, die in ähnlichen Fällen früher beobachtet wurden, ohne daß man der Erscheinung anscheinend auf den Grund ging. In einem besonders gearteten Falle, nämlich bei der Elektrolyse des Glases, stellte Warburg fest, daß der

[1]) Unter Umständen kann Eisenoxyd ähnliche Störungen geben.

große Abfall der Stromstärke durch die Ausbildung einer schlecht leitenden Schicht von Kieselsäure verursacht wurde, hervorgerufen durch die elektrolytische Wirkung des Stromes an der Anode[1]).

Charlottenburg, 22. August 1907. Elektrochemisches Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule.

---

419. Alexander Ellinger und Claude Flamand: Über die Konstitution der Indolgruppe im Eiweiß. IV. Vorläufige Mitteilung. Synthese des racemischen Tryptophans.

[Aus dem Universitäts-Laboratorium für medizinische Chemie und experimentelle Pharmakologie zu Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 22. Juni 1907.)

Vor etwa Jahresfrist hat der Eine von uns (E.) in der dritten Mitteilung über die Konstitution der Indolgruppe im Eiweiß[2]) kurz erwähnt, daß der sowohl durch Oxydation des Tryptophans als auch synthetisch erhaltene β-Indolaldehyd beim Schmelzen mit Hippursäure, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid nach der Methode von Erlenmeyer jun.[3]) ein Azlacton bilde. Dabei wurde der Hoffnung Ausdruck gegeben, von diesem Azlacton aus auf dem durch Erlenmeyers Arbeiten vorgezeichnetem Wege zum Tryptophan zu gelangen, für welches nach dem damaligen Stand der Untersuchung noch die beiden Formeln

$$\text{I.}\quad C_6H_4\langle\!\!\begin{array}{c}C.CH_2.CH(NH_2).COOH\\ \gg CH\\ NH\end{array}$$

$$\text{oder II.}\quad C_6H_4\langle\!\!\begin{array}{c}C.CH(NH_2).CH_2.COOH\\ \gg CH\\ NH\end{array},$$

diskutabel waren, die Formel I aber als die wahrscheinlichere gelten konnte. Wie der folgende kurze Bericht über unsere Versuche zeigt, hat sich unsere Erwartung bestätigt. Nur mußte von der Methodik, die Erlenmeyer zur Synthese anderer α-Aminosäuren geführt hat, in einem wesentlichen Punkte abgewichen werden.

---

[1]) Die vorliegenden Untersuchungen sind mit Hülfe von Geldmitteln ausgeführt worden, die uns von der Jubiläumsstiftung der Deutschen Industrie zur Verfügung gestellt wurden.

[2]) Diese Berichte **39**, 2515 [1906].

[3]) Ann. d. Chem. **275**, 3 [1893]; **307**, 138 [1899]; **337**, 265 ff. [1904].

Die Kondensation von Indolaldehyd mit Hippursäure führt zu einem in rotgelben Prismen krystallisierenden Azlacton, welches, mit stark verdünnter Natronlauge gekocht, unter Wasseraufnahme zur Indolyl-α-benzoylamino-acrylsäure aufgespalten wird.

$$\begin{array}{l} C_8H_6N.CHO + \begin{array}[t]{l} CH_2.NH.CO\,C_6H_5 \\ \dot{C}OOH \end{array} \\ \qquad = C_8H_6N.CH:\begin{array}[t]{c} \overset{N}{C \quad\; C}.C_6H_5 \\ O\dot{C}-\!\!-\dot{O} \end{array} + 2\,H_2O\ ^{1)}, \end{array}$$

$$C_8H_6N.CH:\begin{array}[t]{c} \overset{N}{C \quad\; C}.C_6H_5 \\ \dot{C}O.\dot{O} \end{array} + NaOH = C_8H_6N.CH:\begin{array}[t]{l} C.NH.CO\,C_6H_5. \\ \dot{C}OOH \end{array}$$

Die Überführung dieser Verbindung aber in die Indol-α-amino-propionsäure gelang nach keinem der beiden Verfahren, welche Erlenmeyer bei der analogen Synthese des Phenylalanins verwandte. Soweit die Vorversuche, welche wegen der Kostbarkeit des Ausgangsmaterials nur mit geringen Quantitäten angestellt werden konnten, einen Schluß zulassen, gelingt es weder durch Reduktion mit Natriumamalgam und nachheriger Abspaltung der Benzoylgruppe, noch durch Erhitzen mit Ammoniak im Rohr aus der Indolyl-benzoylamino-acrylsäure Indol-alanin in einigermaßen befriedigender Ausbeute zu erhalten. Die Einwirkung von Ammoniak gab zwar ein Produkt, das wenigstens die Reaktionen des Tryptophans sämtlich zeigte; aber für die Reindarstellung und Analyse ausreichende Mengen wurden erst gewonnen, als wir Natrium in alkoholischer Lösung als Reduktionsmittel verwandten. Dabei wird nicht nur unter Beseitigung der Doppelbindung Wasserstoff angelagert, sondern auch gleichzeitig — namentlich wenn am Schluß der Operation ein wenig Wasser zugefügt wird — die Benzoylgruppe abgespalten, sodaß aus dem Reaktionsprodukt das fertig gebildete Indol-alanin isoliert werden kann.

$$\begin{array}{l} C_8H_6N.CH:\begin{array}[t]{l} C.NH.CO\,C_6H_5 + H_2 + H_2O \\ \dot{C}OOH \end{array} \\ \qquad = C_8H_6N.CH_2.\begin{array}[t]{l} CH.NH_2 + C_6H_5.COOH. \\ \dot{C}OOH \end{array} \end{array}$$

Die so erhaltene Verbindung stimmte im Schmelzpunkt und im Aussehen der Krystalle mit dem bei der Verdauung aus Casein erhaltenen Tryptophan überein. Die Verbindungen mit Naphthyliso-

---

[1]) Wir bedienen uns der von Erlenmeyer in seinen letzten Publikationen bevorzugten Azlactonformel, ohne zu der Frage »Azlacton« oder »Lactimid« Stellung zu nehmen.

cyanat, Naphthalin- und Benzolsulfochlorid verhielten sich wie die des Tryptophans aus Eiweiß; das Spektrum der Bromverbindung wies die gleichen Absorptionserscheinungen auf. Ein Unterschied zeigte sich nur, wie selbstverständlich, im optischen Verhalten und außerdem im Geschmack. Die synthetische Verbindung ist optisch-inaktiv und schmeckt ebenso wie E. Fischer es beim racemischen Leucin im Gegensatz zum natürlichen *l*-Leucin beobachtete[1]) süß, während das Verdauungs-Tryptophan fast geschmacklos ist. Es darf somit das synthetische Produkt als racemisches Tryptophan angesprochen werden. Versuche, die racemische Verbindung in die optisch-aktiven Komponenten zu spalten, konnten bisher wegen Mangels an Material nicht angestellt werden.

Kondensation von Indolaldehyd mit Hippursäure.

6 g Indolaldehyd, 8.5 g Hippursäure und 3.3 g Natriumacetat wurden gut miteinander verrieben, mit 15 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und 15 Minuten lang im kochenden Wasserbad erhitzt. Nach wenigen Minuten beginnt eine intensive dunkel-rotgelbe Färbung, die Masse schmilzt zusammen und erstarrt nach dem Erkalten zu einem festen etwas harzigen Kuchen. Sie wird aus dem Kolben entfernt, zunächst mit kaltem Wasser gewaschen, dann wiederholt mit großen Quantitäten Wasser (etwa 1—2 l) ausgekocht. Das lufttrockne Rohprodukt wiegt etwa 8—10 g. Aus den Waschwässern lassen sich etwa 1—1.5 Indolaldehyd zurückgewinnen. Das rohe Azlacton wird nach dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator aus heißem Chloroform umkrystallisiert und daraus in prachtvoll glänzenden, dunkel-orangefarbenen Prismen erhalten. Aus den Mutterlaugen läßt sich durch Alkoholzusatz weitere Substanz gewinnen. Das Azlacton fängt bei 202° an zu sintern und schmilzt vollständig bei 220°. Es enthält ein Molekül Krystallchloroform.

0.1881 g lufttrockne Sbst.: 0.3866 g CO_2, 0.0577 g H_2O. — 0.2908 g Sbst. verloren beim Trocknen bei 98°: 0.0832 g Chloroform und gaben 17.8 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{18}H_{12}N_2O_2$, $CHCl_3$. Ber. $CHCl_3$ 29.29, C 55.95, H 3.22, N 6.88.
Gef. » 28.61, » 56.05, » 3.42, » 6.82.

Aufspaltung des Azlactons zur ungesättigten Säure: Indolyl-α-benzoylamino-acrylsäure.

Das Azlacton wird mit der 100-fachen Menge 1-proz. Natronlauge auf freier Flamme erhitzt, bis sich Ammoniak-Entwicklung bemerkbar macht. Der ungelöst gebliebene Rückstand wird abfiltriert

[1]) Diese Berichte **38**, 4005 [1905].

und in der gleichen Weise behandelt, bis alles gelöst ist. Die vereinigten alkalischen Filtrate werden heiß mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure unter Umrühren versetzt, bis die Flüssigkeit auf Kongo sauer reagiert. Die Säure fällt sofort in krystallinischen Drusen aus und wird nach eintägigem Stehen in der Kälte abfiltriert. Die in Wasser nahezu unlösliche Substanz wird aus etwa 70-proz. Alkohol umkrystallisiert und scheidet sich in glänzenden Prismen mit aufgesetzten Pyramiden ab. Ihr Schmelzpunkt ist nicht ganz scharf. Sie färbt sich gelb bei 228°, schmilzt bei 232—234° und zersetzt sich bei 235° unter Gasentwicklung. Die Aufspaltung erfolgt fast quantitativ.

0.1504 g Sbst.: 0.3878 g CO_2, 0.0604 g H_2O. — 0.1831 g Sbst.: 14.6 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{18}H_{14}N_2O_3$. Ber. C 70.55, H 4.62, N 9.17.
Gef. » 70.32, » 4.47, » 9.09.

Reduktion und Spaltung der ungesättigten Säure.

3.8 g bei 100° getrocknete Säure werden in 120 ccm absolutem Alkohol auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gelöst; in die siedende Lösung werden etwa im Laufe einer halben Stunde 12.5 g metallisches Natrium in kleinen Scheiben eingetragen. Zum Schluß werden weitere 20 ccm absoluten Alkohols zugegeben und die Flüssigkeit wird noch 20 Minuten im Sieden erhalten. Dann fügt man 15 ccm Wasser zu und kocht $^3/_4$ Stunde. Die Lösung wird in die fünffache Menge Wasser gegossen und 3—4 mal mit Äther ausgeschüttelt. Die alkalische ausgeschüttelte Lösung wird mit Schwefelsäure bis zur Reaktion auf Kongopapier angesäuert und nach eintägigem Stehen im Eisschrank von einem beträchtlichen Niederschlag, der z. T. aus unveränderter Säure besteht, abfiltriert. Das Filtrat wird erst mehrfach mit Äther, dann dreimal mit Essigäther ausgeschüttelt, auf einen Gehalt von 5 Vol.-Proz. Schwefelsäure gebracht und mit einer 10-proz. Lösung von $HgSO_4$ in 5-proz. Schwefelsäure ausgefällt. Es fällt ein citronengelber, fein-flockiger Niederschlag, der nach 24 Stunden abfiltriert und sorgfältig mit 5-proz. Schwefelsäure ausgewaschen wird. Der Niederschlag wird in heißem Wasser gut verrührt und mit Schwefelwasserstoff heiß zersetzt. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrierte Lösung wird nach dem von Neuberg[1]) und Popowsky bei der Tryptophandarstellung empfohlenen Verfahren mit Bleicarbonat zur Entfernung von freier Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff erhitzt und heiß filtriert. Im Filtrat entfernt man das gelöste Blei durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, man kocht, um Schwefel-

[1]) Biochemische Zeitschrift 2, 357 [1906].

wasserstoff zu entfernen und dampft auf dem Wasserbad bis zur Ausscheidung von Krystallhäutchen ein. Die Krystalle werden abgesaugt und die Mutterlauge unter Zusatz von Alkohol weiter eingeengt. Es gelingt erst durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol, wobei sich Zusatz von ein wenig Tierkohle empfiehlt, die Substanz von dem ihr anhaftenden Natriumsulfat so weit zu trennen, daß sie analysenrein ist. Sie scheidet sich in seidenglänzenden rhombischen oder sechsseitigen Plättchen ab. Der Schmelzpunkt ist wie der des Verdauungstryptophans kein scharfer. Bei etwa 240° beginnt eine Färbung, während sich in den oberen Teilen des Schmelzröhrchens ein braunes Destillationsprodukt niederschlägt. Bei 256° werden feine Tröpfchen sichtbar, bei 264° ist die Substanz vollständig geschmolzen. Bei 266° tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein. Das Tryptophan aus Casein verhielt sich neben dem synthetischen Produkt beobachtet, genau ebenso.

0.1276 g Sbst.: 0.3011 g CO_2, 0.0706 g H_2O.

$C_{11}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 64.64, H 5.94.

Gef. » 64.36, » 6.19.

Auf die nähere Beschreibung der Derivate des synthetischen Tryptophans werden wir im Zusammenhang mit dem Bericht über einige Derivate des Tryptophans aus Eiweiß an anderer Stelle zurückkommen. Die bisher durchgeführten Vergleiche an zur Analyse nicht ausreichenden Quantitäten haben vollkommene Übereinstimmung ergeben. Auch die bei der Reduktion der Indolyl-α-benzoylamino-acrylsäure entstehenden Nebenprodukte, von welchen bisher nur die abgespaltene Benzoesäure aus dem Ätherextrakt durch Auskochen mit Petroläther isoliert wurde, bedürfen noch der weiteren Untersuchung. Die Ausbeute an Tryptophan, die wir bisher erhalten haben, entspricht etwa 15—20 % der theoretischen Menge.

---

420. August Darapsky: Über eine neue Bildungsweise der Stickstoffwasserstoffsäure und des Diazobenzolimids.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 22. Juni 1907.)

Die interessante Arbeit von Otto Dimroth: »Über das Phenyltriazen (Diazobenzolamid)« in Heft Nr. 9 dieser Berichte[1]) veranlaßt mich zur vorläufigen Mitteilung der Ergebnisse einer schon seit längerer Zeit abgeschlossenen Untersuchung, über die ich am 21. Januar

[1]) Diese Berichte **40**, 2376 [1907].

1905 in der Sitzung der Heidelberger Chemischen Gesellschaft berichtet habe.

Bei der Bestimmung des Harnstoffs nach Knop-Hüfner mit überschüssigem Natriumhypochlorit oder -hypobromit in alkalischer Lösung zerfällt derselbe nach der Gleichung:

$$NH_2.CO.NH_2 + 3\,NaOCl = N_2 + 2\,H_2O + CO_2 + 3\,NaCl$$

in Stickstoff, Wasser und Kohlensäure.

Im Jahre 1903 hat Schestakow[1]) gezeigt, daß Harnstoff, das Amid der Kohlensäure, bei dieser Reaktion im Sinne der Hofmannschen Umlagerung der Säureamide als Zwischenprodukt Hydrazincarbonsäure bezw. Hydrazin liefert:

$$NH_2.CO.NH_2 + NaOCl + NaOH = NH_2.NH.COONa + H_2O + NaCl$$

$$NH_2.NH.COONa + H_2O = NH_2.NH_2 + NaHCO_3.$$

In analoger Weise erhielt Schestakow[2]) aus Benzoylharnstoff Benzhydrazid:

$$C_6H_5.CO.NH.CO.NH_2 \longrightarrow C_6H_5.CO.NH.NH_2.$$

Bei dieser interessanten Bildung von Hydrazin und Hydrazinderivaten aus Harnstoff und substituierten Harnstoffen findet eine Verkettung zweier Stickstoffatome statt. Man durfte danach erwarten, durch Anwendung der Hofmannschen Reaktion auf die Amide der Imidodicarbonsäure und der Hydrazinmono- und Hydrazindicarbonsäure zu längeren Stickstoffketten zu gelangen, wenn auch die negativen Ergebnisse früherer, auf anderen Wegen nach dem gleichen Ziel gerichteter Versuche von E. Fischer[3]), Thiele und Osborne[4]), Voswinckel[5]), Wohl[6]) und Wohl und Schiff[7]) von vornherein wenig Aussicht auf Erfolg versprachen:

$NH_2.CO.NH.CO.NH_2$	$\longrightarrow$	$NH_2.NH.NH_2$	$\longleftarrow$	$NH_2.NH.CO.NH_2$
Biuret (Amid der Imidodicarbonsäure)		Triazan (Prozan)		Semicarbazid (Amid der Hydrazinmonocarbonsäure).
$NH_2.CO.NH.NH.CO.NH_2$	$\rightarrow$	$NH_2.CO.N:N.CO.NH_2$	$\rightarrow$	$NH_2.N:N.NH_2$
Hydrazodicarbonamid (Amid der Hydrazindicarbonsäure).		Azodicarbonamid		Buzylen

[1]) D. R.-P. 164755 vom 7. Februar 1903; Franz. Patent 329430 vom 16. Februar 1903; Ztschr. f. angew. Chem. **1903**, 1061; Journ. russ. physik.-chem. Ges. **37**, 1 [1905]; Chem. Zentralblatt **1905**, I, 1227.

[2]) Ztschr. f. angew. Chem. **1903**, 1061.

[3]) Ann. d. Chem. **190**, 113, 114, 116 [1877].

[4]) Diese Berichte **30**, 2867 [1897]; Ann. d. Chem. **305**, 64 [1899].

[5]) Diese Berichte **34**, 2352, 2354 [1901].

[6]) Diese Berichte **33**, 2759 [1900]. [7]) Diese Berichte **35**, 1900 [1902].

Aus Biuret konnte bei der Einwirkung von alkalischer Natriumhypochloritlösung unter einseitiger Umlagerung nur Hydrazin erhalten werden:

$$NH_2.CO.NH.CO.NH_2 \longrightarrow NH_2.NH_2.$$

Semicarbazid wird durch Natriumhypochlorit schon in der Kälte unter stürmischer Stickstoffentwicklung völlig gespalten.

Hydrazodicarbonamid bezw. Azodicarbonamid liefern mit Natriumhypochlorit reichliche Mengen Stickstoffwasserstoff; Hydrazodicarbonamid wird dabei zunächst zu Azodicarbonamid oxydiert, das teilweise zu azodicarbonsaurem Natrium verseift wird, teilweise aber unter einseitiger Umlagerung nach Hofmann in Triazencarbonsäureamid übergeht:

$$NH_2.CO.N:N.CO.NH_2 \longrightarrow NH_2.CO.N:N.NH_2.$$

Letzteres wird freilich nicht als solches erhalten, sondern in der tautomeren Form des entsprechenden Cyclotriazens sofort zu Carbaminsäureazid oxydiert und dieses endlich zu Stickstoffnatrium verseift:

$$NH_2.CO.N:N.NH_2 \longrightarrow NH_2.CO.N{<}\begin{smallmatrix}NH\\ \vdots\\ NH\end{smallmatrix}$$

$$\longrightarrow NH_2.CO.N{<}\begin{smallmatrix}N\\ \vdots\\ N\end{smallmatrix} \longrightarrow Na.N{<}\begin{smallmatrix}N\\ \vdots\\ N\end{smallmatrix}.$$

In ähnlicher Weise wird Phenylsemicarbazid bezw. Phenylazocarbonamid durch alkalische Natriumhypochloritlösung unter Oxydation des zunächst entstehenden Diazobenzolamids (Phenyltriazens) bezw. Phenylcyclotriazens in Phenylazid oder Diazobenzolimid übergeführt:

$$C_6H_5.N:N.CO.NH_2 \longrightarrow C_6H_5.N:N.NH_2$$

$$\longrightarrow C_6H_5.N{<}\begin{smallmatrix}NH\\ \vdots\\ NH\end{smallmatrix} \longrightarrow C_6H_5.N{<}\begin{smallmatrix}N\\ \vdots\\ N\end{smallmatrix}.$$

Daß hierbei Diazobenzolamid als Zwischenprodukt angenommen werden muß, wird durch die Versuche Dimroths[1]) bestätigt, dem auf anderem Wege — durch Reduktion von Diazobenzolimid mit ätherischer Zinnchlorürlösung bei —20° — die Isolierung dieser äußerst labilen Verbindung gelang, und der gefunden, daß Diazobenzolamid durch Natriumhypobromit quantitativ wieder in Diazobenzolimid zurückverwandelt wird:

$$C_6H_5.N{<}\begin{smallmatrix}N\\ \vdots\\ N\end{smallmatrix} \underset{O}{\overset{H_2}{\rightleftarrows}} C_6H_5.N{<}\begin{smallmatrix}NH\\ \vdots\\ NH\end{smallmatrix} \text{ bezw. } C_6H_5.N:N.NH_2.$$

Außer Diazobenzolimid erhält man bei der Hofmannschen Umlagerung von Phenylazocarbonamid auch geringe Mengen Azobenzol.

[1]) Diese Berichte **40**, 2376 [1907].

Ein gleiches Verhalten zeigen die Semicarbazide bezw. Azocarbonamide aus *p*-Methyl-, *p*-Nitro-, *p*-Bromphenylhydrazin und β-Naphthylhydrazin; auch hier bilden die entsprechenden Diazoimide das Hauptprodukt der Reaktion.

Benzylsemicarbazid dagegen ließ sich nicht in das erwartete Benzylazid überführen, sondern wird durch Natriumhypochlorit nach anderer Richtung hin zersetzt; nach den Untersuchungen von Busch, Opfermann und Walther[1]) besitzt Benzylsemicarbazid nicht die ihm ursprünglich zugeschriebene, dem Phenylsemicarbazid entsprechende Konstitution einer Hydrazoverbindung, $C_6H_5.CH_2.NH.NH.CO.NH_2$, sondern ist als asymm. sek. Hydrazin, $C_6H_5.CH_2.N(CO.NH_2).NH_2$, zu betrachten. Ebensowenig gelang es, aus Benzoylsemicarbazid, $C_6H_5.CO.NH.NH.CO.NH_2$, mit alkalischer Natriumhypochloritlösung Benzazid, $C_6H_5.CO.N_3$, bezw. Stickstoffnatrium, $Na.N_3$, zu erhalten; aber auch die Versuche, dieses echte Hydrazocarbonamid in neutraler Lösung mit Kaliumpermanganat zum Azocarbonamid zu oxydieren, waren erfolglos, da hierbei schon unter 0° unter lebhafter Stickstoffentwicklung Benzoesäure abgespalten wurde.

Man kann sonach die allgemeine Regel aufstellen, daß nur solche Derivate des Semicarbazids (Hydrazincarbonsäureamids) in Abkömmlinge des Stickstoffwasserstoffs bezw. in diesen selbst mit alkalischer Natriumhypochloritlösung übergeführt werden können, die sich zu Azocarbonamiden oxydieren lassen.

Im Anschluß daran wurde auch die Einwirkung von Natriumhypochlorit auf primäre aromatische Säurehydrazide untersucht und gefunden, daß die Reaktion je nach den Bedingungen verschieden verläuft.

So lieferte Benzhydrazid beim Eintragen von Natriumhypochlorit in die alkalische Lösung unter Stickstoffentwicklung Benzalbenzhydrazid; die Entstehung dieser Verbindung ist wohl so zu erklären, daß ein Teil des Benzhydrazids zunächst in Benzaldehyd übergeht, welch letzterer darauf mit unverändertem Benzhydrazid zu dem schwer löslichen Benzalbenzhydrazid zusammentritt:

$$C_6H_5.CO.NH.NH_2 + NaOCl = C_6H_5.CHO + N_2 + H_2O + NaCl$$
$$C_6H_5.CO.NH.NH_2 + C_6H_5.CHO = C_6H_5.CO.NH.N:CH.C_6H_5 + H_2O.$$

Wie Curtius[2]) gezeigt hat, erleidet Benzhydrazid auch bei längerem Stehen an und für sich in sehr verdünnter alkalischer Lösung die gleiche Umwandlung.

[1]) Diese Berichte **37**, 2325 [1904].
[2]) Diese Berichte **33**, 2559 [1900].

Unter anderen Bedingungen wird Benzhydrazid durch Natriumhypochlorit unter Vereinigung zweier Moleküle und Abspaltung von einem Molekül Hydrazin, wie bei der Einwirkung von Jod[1]), zu Dibenzhydrazid und letzteres weiterhin zu Azodibenzoyl[2]) oxydiert:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CO.NH.NH_2 \\ C_6H_5.CO.NH.NH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5.CO.NH \\ C_6H_5.CO.NH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5.CO.N \\ C_6H_5.CO.N \end{array}.$$

Experimentelles.

Zu den nachfolgenden Versuchen diente eine nach dem Verfahren von Graebe[3]) dargestellte Lösung von Natriumhypochlorit: Das aus 50 g Kaliumpermanganat mit 330 ccm konzentrierter Salzsäure gewonnene Chlor wurde in eine Lösung von 100 g Ätznatron in 900 ccm Wasser unter Kühlung mit Eiswasser eingeleitet und dann das Volumen auf 1 l gebracht. 1290 ccm dieser Lösung enthalten 1 Mol. NaOCl neben 1 Mol. unverändertem NaOH.

Die außerdem verwandte Natronlauge enthielt im Liter 100 g Ätznatron; 400 ccm entsprechen also 1 Mol. NaOH.

Stickstoffwasserstoffsäure aus Hydrazodicarbonamid.

5.9 g Hydrazodicarbonamid[4]) ($C_2H_6O_2N_4$; M = 118) wurden mit 80 ccm Natronlauge (4 Mol. NaOH) fein verrieben und zu dieser Mischung unter Umrühren und Kühlnng mit Eis 195 ccm Hypochloritlösung (3 Mol. NaOCl) allmählich hinzugefügt. Dabei löste sich die Substanz mit gelber Farbe völlig auf. Die entstandene Flüssigkeit zeigte starken Ammoniakgeruch und entwickelte beim Stehen langsam, aber anhaltend Stickstoff; dieselbe enthielt jedenfalls neben Stickstoffnatrium das unbeständige Natriumsalz der Azodicarbonsäure, das sich aus Hydrazodicarbonamid durch Oxydation und gleichzeitige Verseifung gebildet hatte und in der wäßrigen Lösung in derselben Weise unter Stickstoffentwicklung zerfiel, wie dies Thiele[5]) bei dem azodicarbonsauren Kalium beobachtete. Nach 12-stündigem Stehen wurde die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert; hierbei machte sich sofort der charakteristische Geruch der Stickstoffwasserstoffsäure bemerkbar. Beim Abdestillieren der schwefelsauren

---

[1]) Curtius und Struve, Journ. f. prakt. Chem. [2] **50**, 300 [1894].

[2]) Stollé und Benrath, diese Berichte **33**, 1769 [1900]; Journ. f. prakt. Chem. [2] **70**, 264 [1904]; Mohr, Journ. f. prakt. Chem. [2] **70**, 281 [1904].

[3]) Diese Berichte **35**, 2753 [1902].

[4]) Thiele, Ann. d. Chem. **271**, 128 [1892].

[5]) Ann. d. Chem. **271**, 130 [1892].

Lösung wurde ein stark sauer reagierendes Destillat erhalten, in welchem Stickstoffwasserstoff leicht durch die üblichen Reaktionen — Fällung des explosiven Stickstoffsilbers, sowie blutrote Färbung mit Ferrichlorid — nachgewiesen werden konnte. Bei einem zweiten Versuch wurden aus dem Destillat 0.67 g Stickstoffsilber erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 8.9 %.

Auch Azodicarbonamid[1]) liefert, mit alkalischer Natriumhypochloritlösung in gleicher Weise behandelt, stickstoffwasserstoffsaures Natrium.

Diazobenzolimid aus Phenylsemicarbazid.

15.1 g Phenylsemicarbazid ($C_7H_9ON_3$; $M = 151$) wurden mit 80 ccm Natronlauge (2 Mol. NaOH) versetzt und 390 ccm Hypochloritlösung (3 Mol. NaOCl) auf einmal hinzugegeben. Unter schwacher spontaner Erwärmung und geringer Gasentwicklung ging die Substanz beim Umschütteln teilweise mit gelbroter Farbe in Lösung, welch letzere sich aber rasch trübte und deutlichen Geruch nach Diazobenzolimid annahm. Beim Destillieren der Mischung mit Wasserdampf ging ein rotes Öl über; dasselbe wurde mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat im Vakuum fraktioniert.

Unter 14 mm Druck destillierte zunächst bei 59° ein hellgelbes Öl über, das bei raschem Erhitzen unter gewöhnlichem Druck heftig explodierte und alle Eigenschaften des Diazobenzolimids besaß. Ein auf dem gewöhnlichen Wege aus Phenylhydrazin gewonnenes Präparat von Diazobenzolimid zeigte im gleichen Apparat denselben Siedepunkt.

Die zweite Fraktion über 120° bei 14 mm bestand aus einem roten Öl (0.7 g), das beim Abkühlen teilweise erstarrte. Durch Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Ligroin wurden rote Täfelchen erhalten, die sich durch ihren Schmelzpunkt von 68° als Azobenzol erwiesen.

15.1 g Phenylsemicarbazid lieferten 6.3 g reines Diazobenzolimid, entsprechend 52.9 %.

Noch bessere Ausbeuten ergab die Einwirkung von alkalischer Natriumhypochloritlösung auf Phenylazocarbonamid. 7.45 g Phenylazocarbonamid ($C_7H_7ON_3$; $M = 149$) wurden mit 40 ccm Natronlauge (2 Mol. NaOH) und 195 ccm Hypochloritlösung (3 Mol. NaOCl) versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende rote Öl lieferte, im Vakuum fraktioniert, 3.8 g reines Diazobenzolimid, ent-

---

[1]) Thiele, Ann. d. Chem. **271**, 129 [1892].

sprechend einer Ausbeute von 63.9 %. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.0894 g Sbst.: 27.7 ccm N (18°, 756 mm).

$C_6H_5N_3$. Ber. N 35.29. Gef. N 35.60.

Die nähere Mitteilung der erhaltenen Ergebnisse erscheint soeben in Band IX (Neue Folge) der Verhandlungen des Naturhistorisch-Medizinischen Vereins zu Heidelberg; eine weitere Publikation wird in Kürze im Journal für praktische Chemie folgen.

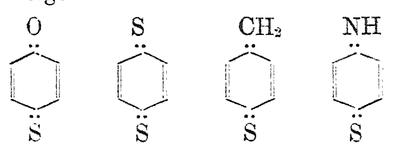
---

421. Th. Zincke und W. Glahn: Über Versuche zur Darstellung chinoider Schwefelverbindungen.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

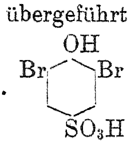
(Eingegangen am 27. Juni 1907.)

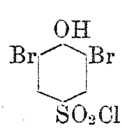
Die große Ähnlichkeit, welche viele Sauerstoff- und Schwefelverbindungen zeigen, legt die Vermutung nahe, daß auch Chinone existieren, welche an Stelle von Sauerstoff Schwefel enthalten, wie beispielsweise die folgenden:

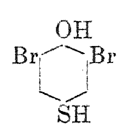


Von diesen Verbindungen dürfte die erste am leichtesten zugänglich sein, doch haben unsere Versuche, sie darzustellen, noch zu keinem befriedigenden Resultat geführt; auch halogenhaltige Derivate konnten bis jetzt nicht dargestellt werden. Wir haben aber bei diesen Untersuchungen verschiedene Verbindungen erhalten, welche als Chinone aufgefaßt werden können.

Als Ausgangsmaterial diente Dibrom-*p*-phenolsulfosäure (I), welche mit Hilfe des Chlorids (II) in das Dibrom-thiohydrochinon (III) übergeführt wurde.

I. 

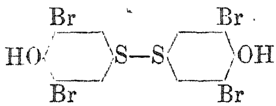
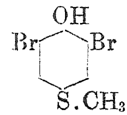
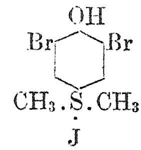
II. 

III. 

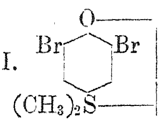
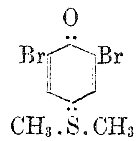
Die Einführung der Bromatome geschah, um das Hydroxyl gegen die Einwirkung des Phosphorpentachlorids zu schützen.

Aus dem Thiohydrochinon (III) hat sich das zugehörige Chinon bis jetzt nicht darstellen lassen; alle dahingehenden Versuche führten zum Disulfid (IV).

Mit Jodmethyl gibt das Thiohydrochinon je nach den Bedingungen das Sulfid (V) oder das Sulfoniumjodid (VI):

IV. 
V. 
VI. 

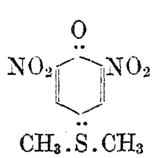
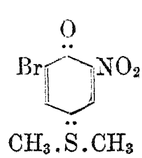
Es kann sich aber auch dieselbe eigenartige Anhydroverbindung bilden, welche aus dem Sulfoniumjodid durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd entsteht. Diese Anhydroverbindung reagiert in wäßriger Lösung nicht alkalisch, geht aber mit Säuren wieder in Sulfoniumsalz über. Zwei Formeln können für sie in Betracht gezogen werden; nach der einen (VII) ist sie ein inneres Anhydrid, nach der anderen (VIII) ein chinonartiger Körper mit vierwertigem Schwefel.

VII. 
VIII. 

Äußerlich zeigt die Anhydroverbindung keinen Chinoncharakter, sie ist farblos; doch könnte ein polymeres Produkt vorliegen.

Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln dürfte zurzeit nicht möglich sein. Im Hinblick auf zwei andere Verbindungen, welche dem Anhydrid nahe stehen, aber intensiv gefärbt sind, halten wir vorläufig die Formel VIII für die wahrscheinlichste.

Diese beiden chinonartigen Verbindungen entstehen bei der Behandlung des Sulfoniumjodids und des Anhydrids mit Salpetersäure; ersteres liefert eine Verbindung $C_8H_8N_2SO_5$, letzteres eine Verbindung $C_8H_8BrNSO_3$. Beide können Anhydride sein, lassen sich aber auch ungezwungen als Chinone auffassen, entsprechend den Formeln:

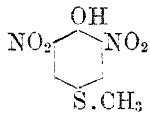
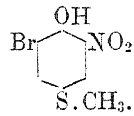
IX. 
X. 

Wir bezeichnen sie vorläufig als Thioniumchinone zum Unterschied von den Thiochinonen, welche zweiwertigen Schwefel enthalten[1]).

[1]) Bei der Fortsetzung dieser Versuche durch Hrn. Brune hat sich ergeben, daß auch das Sulfochlorid (Formel II) in chinoide Verbindungen übergehen kann. Wird seine Lösung in Aceton mit Alkali oder mit Ammo-

Durch starke Säuren gehen beide Verbindungen in Sulfoniumsalze über, welche aber wenig beständig sind und sofort durch Wasser zersetzt werden. Die entsprechenden Thiohydrochinone haben wir aber nicht erhalten können, doch ist das noch kein Beweis gegen unsere Auffassung. Jedenfalls hat die Chinonformel ebensoviel Berechtigung wie die Anhydridformel.

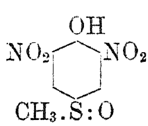
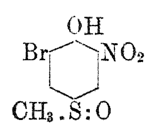
Merkwürdig ist die Umwandlung dieser Thioniumverbindungen [1]) in die zugehörigen Sulfide

XI.  XII. 

Namentlich die Dinitroverbindung (IX) ist leicht zersetzlich; beim Kochen mit Wasser, verdünnter Salzsäure, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff tritt Bildung des Sulfids ein. Beständiger ist das Bromnitroderivat (X), es zersetzt sich erst beim Kochen mit verdünnter Jodwasserstoffsäure. Man wird diese Reaktionen wohl so interpretieren müssen, daß man zunächst Addition von Wasser oder von Halogenwasserstoff annimmt und dann Abspaltung von Methylalkohol oder Halogenmethyl.

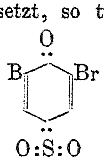
Beide Sulfide entsprechen natürlich dem Dibromsulfid, sind aber tief roth; das Bromnitrosulfid (XII) läßt sich auch aus dem Dibromsulfid mit Hülfe von Natriumnitrit gewinnen.

Durch gemäßigte Oxydation mit Salpetersäure kann sowohl das Dinitrosulfid als auch das Bromnitrosulfid in Sulfoxyd

XIII.  XIV. 

übergeführt werden, während bei dem Dibromsulfid diese Umwandlung nicht gelungen ist.

---

niak versetzt, so tritt intensive Gelbfärbung ein, die wohl auf Bildung des Chinons  zurückzuführen ist. Eine Abscheidung dieser Verbindung ist noch nicht gelungen, doch scheint ein Polymeres beständig zu sein. Mit alkoholischem Ammoniak gibt das Chlorid nicht das Amid, sondern den Ester, indem das als erstes Produkt entstehende Chinon Alkohol addiert, ganz nach Art der Methylenchinone. Th. Zincke.

[1]) Auch die Dibromverbindung (VIII) gibt beim Kochen mit Wasser das Sulfid.

Experimenteller Teil.

2.6-Dibromphenol-4-sulfosäurechlorid (Formel II).

Das nach Senhofer[1]) dargestellte, gut getrocknete dibrom-*p*-phenolsulfosaure Natrium (10 T.) wurde mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (je 9 T.) innig gemischt; die Reaktion trat sofort ein, sie wurde durch Erhitzen im Wasserbad zu Ende geführt, das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und das abgeschiedene Chlorid nach dem Waschen und Trocknen aus Benzin umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug 60—70% der berechneten.

Das Sulfochlorid krystallisiert in farblosen Nädelchen vom Schmp. 127—128°, in Alkohol, Äther, Benzol ist es leicht löslich, weniger leicht in Benzin. In Acetonlösung mit Alkali oder Ammoniak versetzt, liefert es eine intensiv gelbe Lösung, was auf Chinonbildung hindeutet (vergl. die Einleitung).

0.1437 g Sbst.: 0.2117 g Halogensilber (2 AgBr, AgCl).

$C_6H_3Br_2SO_3Cl$. Ber. Br 45.69, Cl 10.13.
Gef. » 45.37, » 10.07.

2.6-Dibromthiohydrochinon (Formel III).

Aus dem Sulfochlorid durch Reduktion in alkoholischer Lösung dargestellt[2]). Man löst das Sulfochlorid in der 5—6 fachen Menge absoluten Alkohols, setzt überschüssiges metallisches Zink hinzu (50% mehr als berechnet), erwärmt am Rückflußkühler und läßt die entsprechende Menge konzentrierter Salzsäure tropfenweise sehr langsam zufließen. Ist alles Zink gelöst, so wird das Mercaptan mit Wasserdampf übergetrieben und aus Benzin umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 50—55% der berechneten, sie sinkt, wenn man die Salzsäure zu rasch zufließen läßt; es wird dann in größerer Menge die Sulfosäure regeneriert.

Das 2.6-Dibromthiohydrochinon krystallisiert in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 82°; in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig ist es leicht löslich, weniger löst es sich in Benzin. Von Alkali wird es leicht aufgenommen. Eine Überführung in das zugehörige Thiochinon ist bis jetzt nicht gelungen; Salpetersäure oxydiert es zu Pikrinsäure, Eisenchlorid zu dem unten beschriebenen Disulfid.

0.1528 g Sbst.: 0.1421 g CO_2, 0.0224 g H_2O. — 0.1712 g Sbst.: 0.228 g AgBr. — 0.1905 g Sbst.: 0.1566 g $BaSO_4$.

$C_6H_4Br_2SO$. Ber. C 25.35, H 1.41, Br 56.31, S 11.29.
Gef. » 25.36, » 1.64, » 56.67, » 11.29.

---

[1]) Ann. d. Chem. **156**, 103.

[2]) Läßt man die Reduktion nach den Angaben von Bourgeois (diese Berichte **28**, 2319 [1895]) unter Anwendung von Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure vor sich gehen, so wird sämtliches Brom eliminiert, und man erhält Thiohydrochinon.

Diacetylverbindung. Mit Anhydrid und etwas Schwefelsäure dargestellt und aus Benzin umkrystallisiert. Kurze weiße Nadeln vom Schmp. 137—138°, in Äther, Alkohol, Benzol leicht, in Benzin schwerer löslich, in Alkali unlöslich.

Tetrabrom-4.4-diphenoldisulfid (Formel IV).

Entsteht bei der Oxydation des eben beschriebenen Thiohydrochinons in essigsaurer Lösung mit Eisenchlorid oder Natriumnitrit. Zur Reinigung krystallisiert man aus Benzol-Benzin um.

Schwach gelblich gefärbte Nädelchen vom Schmp. 152—153°, in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig leicht löslich, in Benzin schwer löslich. Alkali löst es leicht.

0.2169 g Sbst.: 0.2005 g CO_2, 0.0237 g H_2O. — 0.1624 g Sbst.: 0.2161 g AgBr.

$C_{12}H_6Br_4S_2O_2$. Ber. C 25.44, H 1.07, Br 56.51.
Gef. » 25.21, » 1.22, » 56.63.

2.6-Dibromphenol-4-methylsulfid (Formel V).

14 g Dibromthiohydrochinon werden in 20 g Methylalkohol und 23 g einer 5prozentigen Lösung von Natrium in Methylalkohol gelöst (1 Atom Natrium auf 1 Mol. Thiohydrochinon) und dann unter Kühlung mit Wasser 7.5 g Jodmethyl zugesetzt. Die Reaktion tritt sofort ein; man läßt kurze Zeit stehen, erwärmt auf dem Wasserbad, um das überschüssige Jodmethyl zu vertreiben und verdünnt mit viel Wasser. Das Sulfid scheidet sich ölig aus, wird aber bald fest; zum Umkrystallisieren dient Petroläther. Die Ausbeute beträgt 90% der berechneten. Leicht kann es auch aus dem Sulfoniumjodid durch Erhitzen gewonnen werden.

Das Sulfid krystallisiert in weißen, konzentrisch gruppierten Nadeln vom Schmp. 47—48°; in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther ist es leicht löslich; auch Alkali löst es leicht.

0.2149 g Sbst.: 0.2219 g CO_2, 0.0374 g H_2O. — 0.1232 g Sbst.: 0.1559 g AgBr.

$C_7H_6Br_2SO$. Ber. C 28.19, H 2.03, Br 53.66.
Gef. » 28.16, » 1.95, » 53.85.

Von Salpetersäure (1.4 spez. Gew.) wird das Dibromsulfid zu Pikrinsäure oxydiert; ein Sulfoxyd konnte nicht erhalten werden, auch nicht, als die Oxydation in Eisessiglösung vorgenommen wurde. Natriumnitrit führt in essigsaurer Lösung keine Oxydation herbei, es entsteht unter Austausch von Brom gegen die Nitrogruppe das unten beschriebene Nitrobromsulfid. Mit Jodmethyl reagiert das Dibromsulfid auch bei erhöhter Temperatur nicht oder doch nur sehr langsam; eine Überführung in das Sulfoniumjodid ist nicht gelungen.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und etwas konzentrierter Schwefelsäure dargestellt und aus Benzol-Benzin umkrystallisiert. Derbe, weiße Krystallschuppen vom Schmp. 99°, in Äther, Alkohol, Benzol leicht löslich, schwer in Benzin, unlöslich in Alkali.

0.2277 g Sbst: 0.2517 g AgBr, 0.1548 g $BaSO_4$.

$C_9H_8Br_2SO_2$. Ber. Br 47.03, S 9.43.

Gef. » 47.04, » 9.33.

2.6-Nitrobromphenol-4-methylsulfid (Formel XII).

Man löst 1 Teil Dibromphenolmethylsulfid in 20 Teile kaltem Eisessig und setzt unter Umrühren langsam etwas mehr als die berechnete Menge von Natriumnitrit in wäßriger Lösung (1/5-normal) hinzu. Anfangs entsteht eine violette Färbung, die aber bald in dunkelrot und zuletzt in hellroth übergeht. Gegen Ende der Reaktion werden Stickoxyde frei, was auf eine Nebenreaktion hindeutet. Ist alles Nitrit eingetragen, so verdünnt man die Lösung mit dem halben Volum Wasser und rührt, bis die gelbe, milchige Trübung in rote Nädelchen übergegangen ist, läßt noch einige Zeit stehen und krystallisiert das Ausgeschiedene aus 3—4 Teilen Eisessig um. Durch Zusatz von mehr Wasser läßt sich aus der ersten Lösung noch etwas Nitroderivat gewinnen. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt bis 80% der berechneten. Auch mit Amylnitrit kann die Verbindung aus dem Dibromsulfid dargestellt werden, die Reaktion verläuft aber weniger glatt. Sie entsteht auch aus dem unten beschriebenen Thioniumderivat beim Kochen mit verdünnter Jodwasserstoffsäure.

Das Nitrobromphenolmethylsulfid krystallisiert in derben, roten Nadeln vom Schmp. 108°; in Alkohol, heißem Eisessig, Benzol und heißem Benzin ist es ziemlich leicht löslich. Alkali, Soda und Ammoniak lösen es ohne Veränderung mit roter Farbe. Salpetersäure oxydiert zum Sulfoxyd; Eisenchlorid und salpetrige Säure sind ohne Einwirkung, ebenso Jodmethyl.

0.1652 g Sbst.: 0.1973 g CO_2, 0.0414 g H_2O. — 0.2006 g Sbst.: 0.1434 g AgBr, 0.1822 g $BaSO_4$.

$C_7H_6BrSNO_3$. Ber. C 31.81, H 2.29, Br 30.28, S 12.14

Gef. » 32.57, » 2.80, » 30.42, » 12.47.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und konzentrierter Schwefelsäure dargestellt und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Dunkelgelbe, derbe Nadeln vom Schmp. 109—110°, in Eisessig und Alkohol leicht löslich, in Alkali unlöslich.

0.2186 g Sbst.: 0.1344 g AgBr, 0.1663 g $BaSO_4$.

$C_9H_8BrSNO_4$. Ber. Br 26.12, S 10.47.

Gef. » 26.16, » 10.16.

2.6-Nitrobromphenol-4-methylsulfoxyd (Formel XIV).

Fein gepulvertes Nitrobromphenolmethylsulfid wird mit 3 Teilen Eisessig übergossen und in der Kälte 1.5 Teile Salpetersäure (1.4 spez. Gew.)

hinzugefügt; beim Umrühren tritt unter Gelbfärbung allmählich Lösung ein. Man gießt in Wasser, läßt längere Zeit stehen und krystallisiert die abgeschiedene Verbindung aus heißem Wasser um.

Das Nitrobromsulfoxyd bildet harte, gelbe Nadeln vom Schmp. 147—148°, in Alkohol, Eisessig, Benzol ist es leicht löslich; auch von heißem Wasser wird es leicht gelöst. Alkali löst ohne Veränderung; beim Kochen mit wäßriger Jodwasserstoffsäure wird das Sulfid zurückgebildet.

0.1605 g Sbst.: 0.1783 g CO_2, 0.0397 g H_2O.

$C_7H_6BrSNO_4$. Ber. C 29.99, H 2.16.
Gef. » 30.30, » 2.76.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmp. 106—107°.

2.6-Dibromphenol-4-dimethylsulfoniumjodid (Formel VI).

Die Überführung des Thiohydrochinons in das Sulfoniumjodid erfordert die Anwendung von 2 Mol. Alkali und höherer Temperatur; anderenfalls entstehen sehr leicht ölige Nebenprodukte[1]) oder auch — in der Kälte — das unten beschriebene Anhydrid.

Man löst 10 g Dibromthiohydrochinon in 20 g Wasser und 3 g Ätznatron, setzt 40 g Methylalkohol zu und erhitzt zum Sieden. In diese Lösung läßt man, ohne das Kochen zu unterbrechen, eine Mischung von 12.5 g Jodmethyl mit 20 g Methylalkohol langsam zutropfen und erhitzt noch kurze Zeit zur Vollendung der Reaktion. Dann wird das überschüssige Jodmethyl und ein Teil des Methylalkohols abgedunstet und erkalten gelassen; scheidet sich hierbei etwas von dem öligen Körper ab, so wird davon abgegossen und die Lösung mit Salzsäure angesäuert. Das Sulfoniumjodid scheidet sich jetzt ab, es wird abgesaugt und das Filtrat bis zur Abscheidung einer zweiten Krystallisation abgedampft. Zur Reinigung krystallisiert man das meist blaugefärbte Jodid aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Natriumbisulfit um. Die Ausbeute wechselt, kann aber bis zu 90% der berechneten betragen.

Das Sulfoniumjodid krystallisiert in weißen, seidenglänzenden Nadeln, welche etwas über 100° unter Abspaltung von Jodmethyl schmelzen und in das oben beschriebene Sulfid übergehen. In Alkohol und in heißem Wasser ist das Jodid leicht löslich.

Alkali wirkt in wäßriger Lösung kaum auf das Jodid ein, in methylalkoholischer Lösung tritt dagegen Bildung des Anhydrids (Formel VII oder VIII) ein; Silberhydroxyd zersetzt das Jodid leicht

---

[1]) Eine Reinigung dieser Produkte ist nicht gelungen.

(vergl. unten). Konzentrierte Salpetersäure (1.4 spez. Gewicht) oxydiert es zu der unten beschriebenen chinoiden Verbindung.

0.1550 g Sbst.: 0.1238 g CO_2, 0.0327 g H_2O.

$C_8H_9Br_2OSJ$. Ber. C 21.82, H 2.06.
Gef. » 21.68, » 2.36.

2.6-Dibromphenol-4-dimethylsulfoniumchlorid.

Aus dem Jodid durch Einwirkung von Chlorsilber in wäßriger Lösung dargestellt; die Einwirkung vollzieht sich langsam, man muß deshalb erhitzen.

Das Chlorid bildet wie das Jodid weiße, seidenglänzende Nadeln; es ist in Wasser leicht löslich, auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure scheidet es sich aus und kann so leicht gereinigt werden. Bei etwa 160° spaltet es Chlormethyl ab und geht in das Sulfid über. Gegen Alkali und gegen Salpetersäure verhält es sich wie das Jodid. Kaliumchromat bewirkt Ausscheidung des gelben, schwer löslichen Chromats; mit Platinchlorid entsteht das braungelbe Platindoppelsalz.

0.1409 g Sbst.: 0.1418 g CO_2, 0.0353 g H_2O. — 0.1791 g Sbst.: 0.0723 g AgCl.

$C_8H_9Br_2OSCl$. Ber. C 27.55, H 2.60, Cl 10.18.
Gef. » 27.45, » 2.80, » 9.98.

Anhydro-2.6-dibromphenol-4-dimethylsulfoniumhydroxyd. 2.6-Dibrom-1.4-dimethylthioniumchinon. (Formel VII oder VIII.)

Diese Verbindung kann auf verschiedene Weise dargestellt werden. Leicht erhält man sie aus dem Jodid durch Schütteln der wäßrigen Lösung mit Silberoxyd. Sie entsteht auch, wenn das Jodid in methylalkoholischer Lösung mit konzentrierter Alkalilauge (33%) versetzt wird. Aus dem Dibromthiohydrochinon erhält man sie, wenn dieses in methylalkoholischer Lösung mit 2 Mol. Alkali und überschüssigem Jodmethyl in der Kälte zusammengebracht wird. Auf 10 g Thiohydrochinon wurden 2.8 g Ätznatron, 40 g Methylalkohol und 25 g Jodmethyl angewendet und das Gemisch zur Abscheidung der Anhydroverbindung einige Tage stehen gelassen.

Die Anhydroverbindung krystallisiert aus heißem Wasser in derben, sich fettig anfühlenden, weißen Plättchen vom Schmp. 251—252° (unter Zersetzung). In Alkohol ist sie schwer löslich, weit leichter löst sie sich in Eisessig und in heißem Wasser. Die wäßrige Lösung reagiert nicht alkalisch. Bei längerem Kochen mit Wasser geht es in das oben beschriebene Sulfid über, eine Reaktion, welche durch die Gleichung:

$$C_8H_8Br_2OS + H_2O = C_7H_6Br_2OS + CH_3OH$$

ausgedrückt werden kann. Salzsäure und Jodwasserstoff führen in das Chlorid bezw. Jodid über, mit Chromsäure entsteht das Chromat.

0.1497 g Sbst.: 0.1672 g CO_2, 0.0387 g H_2O. — 0.1709 g Sbst.: 0.2070 g AgBr. — 0.1739 g Sbst.: 0.2102 g AgBr, 0.1366 g $BaSO_4$.

$C_8H_8Br_2OS$. Ber. C 30.77, H 2.58, Br 51.25, S 10.28.

Gef. » 30.46, » 2.89, » 51.54, 51.43, » 10.78.

Anhydro-2.6-dinitrophenol-4-dimethylsulfoniumhydroxyd. 2.6-Dinitro-1.4-dimethylthioniumchinon (Formel IX).

Man trägt das Sulfoniumjodid oder -chlorid in die 4-fache Menge Salpetersäure (1.4 spez. Gewicht) ein und erhitzt, wobei unter starker Gasentwicklung Braunfärbung eintritt. Das Erhitzen wird fortgesetzt, bis die Stickoxydentwicklung nachläßt und die Farbe heller geworden ist. Dann dampft man auf dem Wasserbade bis zum Syrup ein und setzt Wasser zu, das Oxydationsprodukt scheidet sich in gelben Krystallen aus, die Mutterlauge wird wieder eingedampft und nochmals mit Wasser versetzt; Zusatz von etwas Alkali begünstigt die Abscheidung. Zur Reinigung löst man in heißer verdünnter Salzsäure und setzt Wasser zu. Die Ausbeute beträgt 70—80 % der berechneten.

Das Thioniumchinon krystallisiert in glänzenden, an Bleijodid erinnernden Blättchen von bitterem Geschmack; es schmilzt unter Zersetzung bei 263—264°. In konzentrierten Mineralsäuren ist es unter Salzbildung leicht löslich; schwer löslich ist es in Wasser, Eisessig und in Alkohol; unlöslich in Alkali.

0.1296 g Sbst.: 0.1862 g CO_2, 0.0414 g H_2O. — 0.1522 g Sbst.: 0.1488 g $BaSO_4$. — 0.1370 g Sbst.: 13.7 ccm N (9°, 752 mm).

$C_8H_8SN_2O_5$. Ber. C 39.31, H 3.30, S 13.13, N 11.50.

Gef. » 39.18, » 3.57, » 13.35, » 11.88.

Bei längerem Kochen mit Wasser und mit verdünnten Säuren (Salzsäure, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff) geht die Thioniumverbindung in das Dinitrosulfid über (vergl. die Einleitung).

Mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin trat keine Reaktion ein; eigentliche Chinonreaktionen fehlen also noch.

Salze. Das salzsaure und das schwefelsaure Salz lassen sich in alkoholischer oder in Eisessiglösung darstellen; sie sind farblos, werden aber durch Wasser sofort zersetzt. Das Platindoppelsalz, $(C_8H_9SN_2O_5)_2PtCl_6$, bildet einen gelblichen, krystallinischen Niederschlag. (Ber. Pt 21.74. Gef. Pt 21.76.)

Anhydro-2.6-bromnitrophenol-4-dimethylsulfoniumhydroxyd. 2.6-Bromnitro-1.4-dimethylthioniumchinon (Formel X).

Die oben beschriebene Dibromanhydroverbindung wird in 10 Teilen heißem Eisessig gelöst und 1.5 Teile Salpetersäure (1.4 spez. Gewicht) zugesetzt. Die

Lösung färbt sich sofort dunkelgelb, sie wird kurze Zeit gekocht, erkalten gelassen, 20 Teile Wasser zugesetzt und nahezu mit Alkali neutralisiert. Das Oxydationsprodukt scheidet sich fast vollständig aus, durch Lösen in heißer, verdünnter Salzsäure, Kochen mit etwas Tierkohle und Fällen mit Ammoniak wird es gereinigt. Ausbeute 70—75 %.

Seidenglänzende, gelbe Nädelchen, bei 270—271° unter Zersetzung schmelzend. Leicht löslich in konzentrierter Salzsäure unter Salzbildung, schwer löslich in Alkohol, Wasser, Eisessig, unlöslich in Alkali.

0.2326 g Sbst.: 0.1558 g AgBr, 0.2012 g $BaSO_4$. — 0.1853 g Sbst.: 8.8 ccm N (16.5°, 752 mm).

$C_8H_8BrSNO_3$. Ber. Br 28.75, S 11.53, N 5.05.
Gef. » 28.51, » 11.87, » 5.46.

Das Bromnitrothioniumchinon ist beständiger wie die entsprechende Dinitroverbindung; beim Kochen mit Wasser oder mit verdünnter Bromwasserstoffsäure tritt keine Zersetzung ein, wohl aber beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure, in glatter Reaktion entsteht das oben beschriebene Nitrobromsulfid (Formel XII). Auch die Salze sind beständiger, sie werden durch Wasser weniger leicht zersetzt. Das Platindoppelsalz, $(C_8H_9BrSNO_3)_2PtCl_6$, bildet einen gelben, krystallinischen Niederschlag. (Ber. Pt 20.17. Gef. Pt 20.07.)

2.6-Dinitrophenol-4-methylsulfid (Formel XI).

Dinitrodimethylthioniumchinon wird mit 10 Teilen 25-proz. Bromwasserstoffsäure gekocht; es tritt rasch Rotfärbung ein. Das Sulfid scheidet sich ab und nach 15—20 Minuten ist die Zersetzung beendet. Man läßt erkalten und krystallisiert aus Benzin oder verdünntem Alkohol um.

Lange, dunkelrote Nadeln vom Schmp. 104—105°; in Alkohol, Eisessig, Benzol leicht löslich, weniger leicht in Benzin, in Wasser schwer löslich. Alkali und Ammoniak lösen ohne Veränderung mit roter Farbe.

0.1458 g Sbst.: 0.1957 g CO_2, 0.0392 g H_2O. — 0.1662 g Sbst.: 0.1714 g $BaSO_4$. — 0.1076 g Sbst.: 11.2 ccm N (9°, 739.5 mm).

$C_7H_6SN_2O_5$. Ber. C 36.49, H 2.66, S 13.93, N 12.20.
Gef. » 36.61, » 3.00, » 14.16. » 12.20.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus Benzin umkrystallisiert. Derbe, gelbe Nadeln von Schmp. 129—130°, in Alkohol, Benzol, Eisessig leicht löslich.

0.1337 g Sbst.: 0.1926 g CO_2, 0.0381 g H_2O.

$C_9H_8SN_2O_6$. Ber. C 39.68, H 2.96.
Gef. » 39.29, » 3.19.

2.6-Dinitrophenol-4-methylsulfoxyd (Formel XIII).

Das Dinitrosulfid wird in 5 Teilen Eisessig gelöst, 0.2—0.3 Teile Salpetersäure (1.4 spez. Gew.) zugesetzt und gelinde erwärmt. Die Oxydation tritt sofort ein und ist rasch beendet, man fällt mit Wasser aus und krystallisiert aus heißem Wasser um.

Hellgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 150°, in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser leicht löslich. Alkali löst ohne Veränderung; beim Kochen mit verdünnter Jodwasserstoffsäure wird das Sulfid zurückgebildet.

0.1561 g Sbst.: 0.1950 g CO_2, 0.0403 g H_2O. — 0.1134 g Sbst.: 15.5 ccm N (13°, 752 mm).

$C_7H_6N_2SO_6$. Ber. C 34.12, H 2.46, N 11.41.
Gef. » 34.07, » 2.88, » 11.85.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus Benzol-Benzin umkrystallisiert. Derbe, gelbe Nadeln, unter Zersetzung bei 137° schmelzend, in Alkohol, Eisessig, Benzol ziemlich löslich, weniger in Benzin.

0.1869 g Sbst.: 0.1584 g $BaSO_4$.

$C_9H_8SN_2O_7$. Ber. S 11.13. Gef. S 11.15.

---

422. N. Zelinsky und J. Gutt: Eine neue Synthese der Korksäure mittels magnesiumorganischer Verbindungen.

[Aus d. Laboratorium f. Organische u. Analytische Chemie d. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 25. Juni 1907.)

In der Hoffnung, aus Trimethylenbromid nach der bekannten Methode mittels Magnesium und Kohlensäure Glutarsäure synthesieren zu können, haben wir 10.1 g (1/2 Mol.) gut fraktioniertes Trimethylenbromid in 3—4 Volumen absolutem Äther gelöst und in die Lösung unter Abkühlung allmählich 18 g (3/4 At.) Magnesiumpulver hineingebracht. Nach jedesmaligem Eintragen tritt eine stürmische Reaktion mit Gasentwicklung ein. Das Gas wurde gesammelt (ca. 5 l) und erwies sich als Trimethylen (die Bildung von Trimethylen bei dieser Reaktion ist schon früher von Grignard beobachtet worden), dem aber eine nicht unbeträchtliche Menge Propylen beigemischt war. Nach Beendigung der stürmischen Reaktion wurde das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade erhitzt. Eine große Menge Magnesium blieb unverbraucht. Nach darauffolgendem Einleiten von trocknem Kohlensäuregas wurde das Reaktionsprodukt in üblicher Weise mit Wasser zersetzt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit

Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde zwecks Trennung von neutralen Nebenprodukten mit wäßrigem Alkali extrahiert; die wäßrige Lösung nach dem Waschen mit Äther wiederum angesäuert und mit Äther ausgezogen. Auf solche Weise erhielten wir eine geringe Menge (ca. 2 g) einer krystallinischen Säure, die, aus Benzol und Ligroin krystallisiert, bei 140° schmolz.

0.1796 g Sbst.: 0.3652 g CO_2, 0.1310 g H_2O. — 0.0970 g Sbst.: 0.1950 g CO_2, 0.0965 g H_2O.

$C_8H_{14}O_4$. Ber. C 55.13, H 8.11.
Gef. » 55.45, 54.83, » 8.16, 8.02.

Es hat sich also nicht die gesuchte Glutarsäure, sondern **Korksäure**[1]) gebildet. Die Ausbeute läßt viel zu wünschen übrig, da die Reaktion vorherrschend im Sinne der Trimethylenbildung verläuft. Die Ausbeute ist auch dann nicht befriedigend, wenn man das Magnesium unter gleichzeitigem Einleiten der Kohlensäure hinzugibt. Die Reaktion verläuft zweifellos nach folgendem Schema, indem man als bewiesen ansehen darf, daß als intermediäres Produkt Hexamethylen-1.6-dimagnesiumbromid entsteht:

$$\begin{matrix} BrCH_2.CH_2.CH_2Br \\ BrCH_2.CH_2.CH_2Br \end{matrix} + 3Mg \longrightarrow MgBr_2 + \begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2.MgBr \\ \dot{} \\ CH_2.CH_2.CH_2.MgBr \end{matrix}$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2.COOH \\ \dot{} \\ CH_2.CH_2.CH_2.COOH \end{matrix}.$$

Die in diesem Versuche außer Kohlenwasserstoffen erhaltenen neutralen, übel riechenden Nebenprodukte haben keinen konstanten Siedepunkt und wurden nicht näher untersucht.

---

423. N. Zelinsky und J. Gutt: Ein Beitrag zur Kenntnis des Hexahydro-benzaldehyds.

[Laboratorium für Organische und Analytische Chemie der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 25. Juni 1907.)

Als vor 4 Jahren der eine von uns[2]) das Verhalten von Trioxymethylen gegen magnesiumorganische Verbindungen studierte und sich als Resultat dieser Arbeit die Synthese des Cyclohexylcarbinols[3]) aus dem Naphtha-Hexamethylenchlorid ergab, wurden auch sofort Versuche

---

[1]) Vergl. unsere vorläufige Mitteilung im Journ. der Russ. Phys.-chem. Ges. **37**, 630 [1905].

[2]) N. Zelinsky, Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **1903**, 434.

[3]) Vergl. die späteren Angaben über diese Reaktion von P. Sabatier und A. Mailhe, Compt. rend **139**, 343 [1904].

angestellt, die den Zweck hatten, durch Oxydation mit Chromsäure Hexahydro-benzaldehyd zu gewinnen. Diese Versuche hatten befriedigenden Erfolg; die Ausbeuten waren am besten (ca. 30—35 % der Theorie), wenn unter folgenden Bedingungen gearbeitet wurde.

Es wurden zwei Lösungen vorbereitet: a) 23 g Cyclohexylcarbinol + 115 g Eisessig und b) 13 g Chromsäureanhydrid + 8 g Wasser + 107 g Eisessig. Beide Lösungen werden auf 0° abgekühlt und auf einmal zusammengegossen. In wenigen Augenblicken steigt die Temperatur auf 30°. Das Gemisch wird dann mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und mit Wasserdampf destilliert. Das stark saure Destillat wird mit etwas Äther versetzt und mit trockenem Natriumcarbonat im Scheidetrichter langsam neutralisiert. Die aufschwimmende Ätherschicht wird abgehoben, der Äther aus dem Wasserbade nicht zu schnell verjagt und der Rückstand auf die Natriumbisulfitverbindung verarbeitet.

Letztere wird auf der Saugpumpe mit Alkohol und Äther gewaschen und liefert den Aldehyd bei der Destillation mit Wasserdampf in Gegenwart von Natriumbicarbonat zurück. Bei der Destillation in einem Kohlensäurestrom erwies sich sein Siedepunkt als bei 157—158° liegend.

Es wurde schon damals von uns das entsprechende Semicarbazon, dessen Schmelzpunkt wir bei 173—174° gefunden haben, dargestellt. Bouveault[1]), der diesen Aldehyd gleichfalls in Händen hatte, gibt für sein Semicarbazon den Schmp. 176° an, während nach Wallach[2]) das Semicarbazon bedeutend niedriger schmilzt: 167—168°. Die Zusammensetzung unseres Präparats wurde durch eine Stickstoffbestimmung kontrolliert.

0.0961 g Sbst.: 21.5 ccm N (20°, 739 mm).

$C_8H_{15}N_3O$. Ber. N 24.89. Gef. N 24.88.

Hexahydro-benzaldoxim.

Letzteres entstand bei der Einwirkung in der Kälte von 3 g Hydroxylaminchlorhydrat in 7 g Wasser auf 3 g Hexahydrohydrobenzaldehyd + 40 g einer 25-prozentigen Ätzkalilösung. Beim nachfolgenden Durchleiten von Kohlensäuregas schwimmt das Oxim als Ölschicht oben auf. Nach einigen Tagen gesteht das mit Äther ausgezogene Oxim zu einer krystallinischen Masse, die in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr löslich ist und aus leichtem Benzinvorlauf in langen glänzenden Nadeln mit dem Schmp. 90—91° ausfällt.

0.1471 g Sbst.: 14.1 ccm N (16°, 760 mm).

$C_7H_{13}NO$. Ber. N 11.04. Gef. N 11.18.

Es wurde versucht, die andere mögliche Modifikation dieses Oxims darzustellen, jedoch ohne Erfolg. Es wurde in die ätherische Lösung des Oxims

[1]) Bull. Soc. chim. **29**, 1049. [2]) Ann. d. Chem. **347**, 333.

Chlorwasserstoff geleitet; das Oximhydrochlorid schmolz nach Entfernung des Äthers bei 107—108° (unter Zersetzung). Bei der Bearbeitung des Salzes mit Soda wurde wieder das ursprüngliche Oxim erhalten; es schmolz, aus leichtem Benzin umkrystallisiert, bei 90—91°. Es liegt wahrscheinlich Hexahydrobenz-*syn*-aldoxim oder die β-Modifikation vor: $\begin{matrix} C_6H_{11}.C.H \\ N.OH \end{matrix}$.

Metahexahydrobenzaldehyd.

Bei langem (über 3 Jahre) Aufbewahren in einem zugeschmolzenen Gefäß wird eine allmähliche, langsame Umwandlung des Hexahydrobenzaldehyds in eine polymere, krystallinische Form beobachtet. Diese Umwandlung ist noch jetzt nicht beendet, da die Krystalle von der flüssigen Substanz durchdrungen sind. Wallach[1]) beobachtete vor kurzem unter dem Einflusse von Säuren eine rasche Umwandlung des Hexahydrobenzaldehyds in eine feste polymere Modifikation, die von ihm nicht näher untersucht worden ist. Dieses »Polymere« stellt zweifellos die »Metaform« des Hexahydrobenzaldehyds vor, wie man sich aus folgenden Daten überzeugen kann[2]):

0.0838 g Sbst.: 0.2304 g CO_2, 0.082 g H_2O.

$C_7H_{12}O$. Ber. C 75.00, H 10.71.

Gef. » 74.99, » 10.87.

0.0582 g, gelöst in 23.8 g Benzol, erniedrigen den Schmp. um 0.035°.

$(C_7H_{12}O)_3$. Ber. M 336. Gef. M 342.5.

Metahexahydrobenzaldehyd stellt höchst dünne, weiche Nadeln vor, welche, aus Ligroin umkrystallisiert, bei 202° schmelzen.

Die Kondensation von Hexahydrobenzaldehyd mit Dimethylanilin.

Die Kondensation des Hexahydrobenzaldehyds (10 g) mit Dimethylanilin (25 g) in Gegenwart von Chlorzink (30—40 g) geht ziemlich leicht von statten; die Reaktion beginnt schon in der Kälte und ist nach 3—4-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade beendet. Dabei kann man das Auftreten eines wenig beständigen grünen Farbstoffes beobachten. Die zähe Reaktionsmasse wird aus dem Gefäße mit heißem Wasser ausgespült, das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf möglichst abgeblasen und das Wasser von dem Rückstande nach dem Erkalten abgegossen. Das Reaktionsprodukt wird dann in heißem Alkohol aufgelöst und die intensiv violette Lösung an einen kühlen Ort gebracht. Über Nacht fällt eine

---

[1]) Ann. d. Chem. **347**, 336.

[2]) Die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung ist von Hrn. Stud. D. Schwedoff ausgeführt worden.

Menge weißer Nadeln aus, die beim Aufbewahren an der Luft nach mehr als drei Jahren nur ganz schwach gelblich und stellenweise grünlich werden. Manchmal fielen die Nadeln auch sofort nach dem Erkalten des Alkohols aus. Sie schmelzen bei 148—149°.

$C_{23}H_{32}N_2$. Ber. C 82.08, H 9.59.
Gef. » 81.67, » 9.39.

Der Körper (Ausbeute über 40% der Theorie) stellt somit die Leukobase des vermutlichen Hexahydromalachitgrüns vor. Jedoch konnte der Farbstoff aus der Leukobase weder mittels Bleisuperoxydpaste noch durch andere Oxydationsmittel in irgend greifbarer Menge erhalten werden. Es entstehen nur Spuren eines bläulich-grauen Pulvers.

Dieses negative Resultat beweist allerdings nicht, daß auch durch fernere Arbeiten die Existenzmöglichkeit von deutlich ausgeprägten Farbstoffen in der hexahydroaromatischen Reihe nicht erwiesen werden könnte.

424. N. Zelinsky und B. Arzibacheff: Über Hexahydrophenyl-glykokoll.

[Laborat. für Organische und Analytische Chemie der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 25. Juni 1907.)

Durch die Synthese des Hexahydrophenylglykokolls beabsichtigen wir zu zeigen, daß die von Zelinsky und Stadnikoff[1]) zur Gewinnung der α-Aminosäuren unlängst vorgeschlagene Methode auch bei den am Stickstoff substituierten Aminosäuren Anwendung finden kann, wobei es nur gilt, statt Chlorammonium das Chlorhydrat der betreffenden Base unter im übrigen gleichen Bedingungen zu gebrauchen.

Hexahydrophenyl-glykokoll, $C_6H_{11}.NH.CH_2.COOH$.

13.5 g ($^1/_{10}$-Mol.) salzsaures Cyclohexylamin wurden in einer kleinen Druckflasche in wenig Wasser gelöst, 7.5 g ($^1/_{10}$-Mol.) einer 40-prozentigen Formaldehydlösung zugegeben und dies Gemisch mit dem gleichen Volum Äther übergossen. Dann wurde unter Abkühlung mit Schnee und Eis und starkem Umschütteln eine konzentrierte, wäßrige Lösung von 6.5 g ($^1/_{10}$-Mol.) Cyankalium tropfenweise hinzugefügt. Zur Beendigung der Reaktion wurde die Druckflasche für 4 Stunden auf eine Schüttelmaschine gebracht. Danach wurde die etwas gelbliche Ätherschicht abgehoben, die untere Schicht noch

[1]) Diese Berichte **39**, 1722 [1906].

viermal mit Äther ausgezogen und der Auszug mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet. Die trockne ätherische Lösung wurde mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und auf solche Weise das entstandene Aminonitril als chlorwasserstoffsaures Salz ausgefällt. Dasselbe wurde abgesogen, mit Äther gewaschen und über Ätzkali getrocknet. Die rohe Substanz wog 16.5 g, was 93 % der Theorie ausmacht.

Das Aminonitril-chlorhydrat wurde aus einem Gemisch von 1 Teil Essigester und 2 Teilen absolutem Alkohol umkrystallisiert. Es scheidet sich dabei in farblosen, seideglänzenden Krystallen aus, die, über Schwefelsäure getrocknet, im geschlossenen Capillarrohr bei 193—194° unter Zersetzung schmolzen; zwischen 176—193° wird es rötlich.

0.1419 g Sbst.: 20.2 ccm N (21°, 743.5 mm).

$C_8H_{15}N_2Cl$. Ber. N 16.03. Gef. N 15.84.

Das Aminonitril wurde auf folgende Weise verseift: 14.5 g des Salzes wurden, in rauchender Salzsäure gelöst, eine Stunde lang stehen gelassen, dann mit dem gleichen Volum Wasser versetzt und während zwei Stunden gekocht. Die Lösung des Chlorhydrats der Aminosäure wurde auf dem Wasserbade abgedampft und der trockne Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen; dann wurde 1/4 Volum Äther zugegossen, das ausgeschiedene Chlorammonium abgesogen, der Alkohol verjagt und das chlorwasserstoffsaure Salz der Säure mit Bleioxydhydrat bearbeitet; die Lösung wurde heiß filtriert und der Niederschlag mit heißem Wasser nachgewaschen. Die Bleisalzlösung wurde eingeengt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die wäßrige Lösung der Säure auf dem Wasserbade abgedampft. Es resultierten 9 g Säure, was, auf das Aminonitrilchlorhydrat berechnet, 69 % der Theorie entspricht.

Hexahydrophenyl-glykokoll krystallisiert aus absolutem Äthylalkohol in farblosen, schneeweißen Drusen. Nach zweimaligem Krystallisieren schmilzt die Säure im geschlossenen Capillarrohr bei 227—228° (unter Zersetzung). Hexahydrophenylglykokoll reduziert bei anhaltendem Kochen gefälltes Silberoxyd, einen Silberspiegel bildend.

0.1458 g Sbst.: 0.3274 g CO_2, 0.129 g H_2O. — 0.1731 g Sbst.: 13.7 ccm N (18°, 750 mm).

$C_8H_{15}O_2N$. Ber. C 61.08, H 9.62, N 8.93.
Gef. » 61.25, » 9.90, » 9.01.

Aus der Säure wurde durch Kochen mit Kupfercarbonat das Kupfersalz dargestellt, das in kaltem Wasser schwer, in heißem ziemlich leicht löslich ist. Dies Salz krystallisiert aus heißem Wasser in grellblauen Körnern mit 1 Mol. Wasser $(C_6H_{11}.NH.CH_2.COO)_2Cu + H_2O$.

0.1470 g des lufttrockenen Salzes verloren nach dem Erhitzen bei 140° bis zur Gewichtskonstanz (das Salz nimmt dabei eine violette Färbung an) 0.0070 g H_2O.

$(C_6H_{11}NH.CH_2.COO)_2Cu + H_2O$. Ber. H_2O 4.57. Gef. H_2O 4.76.

0.100 g des wasserfreien Salzes gaben nach dem Glühen bis zur Gewichtskonstanz 0.0293 g CuO.

$(C_6H_{11}.NH_2.CH_2.COO)_2Cu$. Ber. Cu 16.75. Gef. Cu 16.72.

Hexahydrophenylglykokoll liefert eine

Nitrosoverbindung, $C_6H_{11}.N(NO).CH_2.COOH$.

1 g Säure wurde in wenig 10-proz. Schwefelsäure gelöst und bei 0° tropfenweise mit Natriumnitritlösung (1 : 3) solange versetzt, als noch ein Niederschlag ausfällt. Die farblosen Krystalle wurden abgesaugt (das rohe Produkt wog 0.5 g) und aus warmem Wasser umkrystallisiert. Die farblosen, kleinen Nadeln der Nitrosoverbindung wurden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und schmolzen im geschlossenen Capillarrohr bei 117.5—118° unter Zersetzung. Sie zeigten die Liebermannsche Reaktion auf Nitrosoverbindungen.

0.1598 g Sbst.: 21 ccm N (20°, 754 mm).

$C_8H_{14}O_3N_2$. Ber. N 15.07. Gef. N 14.91.

Der Versuch, vom Hexahydrophenylglykokoll durch Zusammenschmelzen mit Kalihydrat und nachfolgende Oxydation mittels eines Luftstromes zu einem Indigoderivate der Hexamethylenreihe überzugehen, ist uns nicht gelungen.

---

425. N. Zelinsky und D. Schwedoff: Ueber Hexahydrobenzoylessigester.

[Laborat. für Organische und Analytische Chemie der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 25. Juni 1907.)

In Anbetracht der Reaktionsfähigkeit des Acetessigesters und Benzoylessigesters erschien uns ein Versuch, den Hexahydrobenzoylessigester zu synthetisieren, um ihn zu weiteren synthetischen Arbeiten in der Hexamethylenreihe zu benutzen, nicht ohne Interesse zu sein.

Zu 2.3 g fein zerstäubtem Natrium, das sich unter absolutem Äther befand, wurde allmählich ein Gemisch von 15.6 g hexahydrobenzoesaurem [1]) Äthyl und 8.8 g essigsaurem Äthyl hinzugegeben. Der Essigester wurde vor dem Versuch über Chlorcalcium getrocknet und dann zweimal über Natrium destilliert. Nach dem Zugießen der ersten Mengen des äquimolekularen Estergemisches zum Natrium konnte freiwillige Erwärmung beobachtet werden, gegen Ende des Versuchs geriet die Flüssigkeit sogar ins Sieden. Das weitere Erhitzen des Ge-

---

[1]) N. Zelinsky, Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 34, 434, 968 [1902].

menges wurde auf dem Wasserbade 6 Stunden lang fortgesetzt. Nach dem Erkalten wurde die Masse gallertartig; sie wurde mit Eiswasser und Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion bearbeitet. Die aufgestiegene Schicht wurde in Äther aufgenommen, der Auszug mit Wasser und Sodalösung gewaschen. Nach Entfernung des Äthers wurde das ölige Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck fraktioniert. Unter 18 mm ging die Hauptmasse bis 96° über, dann stieg die Temperatur schnell, und zwischen 134—138° destillierte das gesuchte Reaktionsprodukt. Durch nachfolgende Destillation gelang es, diese Substanz in reinem Zustande zu isolieren. Der Siedepunkt liegt bei 135—137° (18 mm).

0.161 g Sbst.: 0.3928 g CO_2, 0.1322 g H_2O.

$C_{11}H_{18}O_3$. Ber. C 66.66, H 9.09.

Gef. » 66.42, » 9.13.

Eine geringe Menge dieser Verbindung, in Alkohol gelöst, gibt mit Eisenchlorid eine intensive violett-rote Färbung. Leider lassen die Ausbeuten zu wünschen übrig, allein die Zusammensetzung des Körpers und seine Reaktionen deuten darauf, daß wir es darin tatsächlich mit dem Hexahydrobenzoyl-essigester, $C_6H_{11}.CO.CH_2.COO.C_2H_5$ zu tun haben. Sein spezifisches Gewicht ist:

$$d_{18} = 0.9678.$$

Die günstigsten Bedingungen zur Gewinnung dieser wichtigen Substanz müssen erst ermittelt werden. Vorläufig bemerken wir nur, daß ein Ersatz von Natrium in dieser Reaktion durch Natriumäthylat (Reaktionsbedingungen von Claisen und Lowman[1]) für Benzoylessigester) uns keine besseren Ausbeuten geliefert hat.

---

426. A. E. Tschitschibabin: Über das Triphenylmethyl.

(Eingegangen am 10. Juni 1907.)

In der in den »Berichten« vor kurzem erschienenen XVI. Abhandlung[2]) von Gomberg: »Über das Triphenylmethyl« unterwirft der Verfasser von neuem die Frage nach der Konstitution des Triphenylmethyls im Lichte der neuen Tatsachen einer Diskussion. In dieser Mitteilung sagt sich der Verfasser zum erstenmal von seiner unbedingten Ablehnung der von mir für das Triphenylmethyl verteidigten Hexaphenyläthanformel los und kommt zu Schlüssen, die sich von

---

[1]) Diese Berichte **20**, 653 [1887]. [2]) Diese Berichte **40**, 1847 [1907].

den von mir schon früher entwickelten[1]) nur in folgenden Punkten unterscheiden:

1. Die Hexaphenyläthanformel hält Gomberg für gleichberechtigt mit der halbmolekularen Formel mit dreiwertigem Kohlenstoff.

2. Während ich die tautomere Umwandlung des Triphenylmethyls in Lösungen nur für möglich, aber noch nicht für bewiesen hielt und noch jetzt halte, spricht sich Gomberg jetzt ganz und gar zugunsten dieser Hypothese aus.

Die Auseinandersetzung und die Argumentation von Gomberg enthalten aber sehr wichtige Fehler, auf die ich jetzt hinweisen will.

Zwar sagt Gomberg unter anderem: »Alle diejenigen, die sich an der Diskussion über die Konstitution des Triphenylmethyls beteiligten — mit Ausnahme von Tschitschibabin — haben eine Tatsache völlig übersehen, nämlich den Umstand, auf welchen ich wiederholt die Aufmerksamkeit gelenkt habe, daß es zwei Arten von Triphenylmethyl gibt: die farblose, feste Modifikation und die gelbe, in den Lösungen anzunehmende Form.« Diese Behauptung des Verfassers ist nicht richtig. Weder in der von ihm zitierten, noch in seinen anderen Abhandlungen hat er »wiederholt« auf die Existenz von zwei Modifikationen des Triphenylmethyls aufmerksam gemacht; vielmehr hat er in ihnen überhaupt nichts darüber erwähnt. In diesen Abhandlungen wurde nur die Tatsache festgestellt, daß die Lösungen des in festem Zustande ungefärbten Triphenylmethyls eine gelbe Farbe haben. Im Gegenteil zeigt sein Versuch, diese Tatsache durch die Ionisation zu erklären, unstreitig, daß es sich hier um Zustandsveränderungen derselben Substanz handelt, wie es auch aus den richtigen Erläuterungen von Gomberg selbst betreffs der Baeyerschen Ionoisomerie folgt. Auf die Möglichkeit der Existenz von zwei tautomeren Formen des Triphenylmethyls, und zwar einer aromatischen und einer chinoiden, wurde zum erstenmal von mir unter präziser Formulierung[2]) hingewiesen.

Der zweite sehr wesentliche Fehler befindet sich in der Argumentation, mittels welcher Gomberg zu beweisen sucht, daß die Gründe, die von mir zugunsten der Hexaphenyläthanformel angeführt sind, noch nicht völlig beweisend und daß mindestens in demselben Maße überzeugend auch die Argumente zugunsten seiner ursprünglichen Triphenylmethylformel sind. »Eine Auswahl zwischen beiden zu treffen«, sagt er, »ist mehr Sache des persönlichen Gefühls

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 74, 430 [1906]; diese Berichte **40**, 367 [1907]; Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **39**, 160 [1907].

[2]) l. c.

als der logischen Deduktion.« Die wesentlichste Einwendung gegen meine Auffassung, daß das Triphenylmethyl Hexaphenyläthan ist, sieht er in dem Umstande, daß »der Stabilitätsunterschied zwischen Pentaphenyläthan und Triphenylmethyl allzu erheblich ist«, und daß »die Schlußfolgerungen Tschitschibabins um so weniger zwingend sind, als sie sich auf experimentelles Material stützen, welches fast ausschließlich an gelöstem Triphenylmethyl gesammelt wurde, und in Lösung ist Triphenylmethyl sicherlich nicht Hexaphenyläthan«. Die letzten Worte sind aber völlig unrichtig. In Wirklichkeit besitzen seine eigenen Beweisgründe den Fehler, welchen Gomberg in meiner Argumentation sieht. In der Tat bleibt die von mir entdeckte Analogie der Eigenschaften von Triphenylmethyl und Pentaphenyläthan jedenfalls bestehen, ob wir dabei eine tautomere Umwandlung als eine Zwischenreaktion zulassen oder nicht. Hier wird die Analogie gerade zwischen dem festen Triphenylmethyl und dem bei niederer Temperatur verhältnismäßig beständigen Pentaphenyläthan vorausgesetzt. Aber die Behauptung von Gomberg, daß der Stabilitätsunterschied zwischen dem Pentaphenyläthan und Triphenylmethyl allzu erheblich ist, bezieht sich gerade auf die gelben Lösungen des Triphenylmethyls. Das feste, ungefärbte Triphenylmethyl besitzt, wie Gomberg selbst zeigte, eine bei weitem größere Beständigkeit als seine gelben Lösungen. Meinerseits kann ich nachweisen, daß die Präparate des festen Triphenylmethyls sogar nach monatelangem Aufbewahren an trockner Luft zuweilen noch die Fähigkeit bewahrten, gelbe Lösungen zu geben, die an der Luft den Niederschlag des Triphenylmethylperoxyds bildeten. Diese relative Beständigkeit des festen Triphenylmethyls stellt eine Tatsache dar, welche völlig die auch ohnedies unnötige Annahme, daß die Substanz, deren Valenzen in Lösungen normal gesättigt sind, im festen Zustande mit freien Valenzen existieren könne, ausschließt. Die auf eine unrichtige Molekulargewichtsbestimmung gestützte Gombergsche Hypothese des dreiwertigen Kohlenstoffs, welche anfänglich noch einige Berechtigung in den unerwarteten Eigenschaften der von ihm dargestellten Substanz fand, hat in der Gestalt, welche ihr jetzt Gomberg gab, nichts für sich.

$\frac{\text{23. Mai}}{\text{2. Juni}}$.

427. B. Glassmann: Ein Beitrag zur Bivalenz des Berylliums. Das Berylliumpikrat.

(Eingegangen am 27. Mai 1907.)

Einen unanfechtbaren Beweis der Zweiwertigkeit des Berylliums liefert, wie bekannt, nur eine einzige normal zusammengesetzte organische Berylliumverbindung — das Acetylacetonat des letzteren[1]). Es schien mir deshalb von großem Interesse zu sein, noch fernere normal zusammengesetzte berylliumorganische Verbindungen darzustellen, deren Molekulargröße auf irgend einem physikalischen Wege ermittelt werden konnte. Die Untersuchungen in dieser Richtung führten mich zu der Synthese des Berylliumpikrats.

15 g chemisch reinster Pikrinsäure wurden unter Erwärmen in Wasser gelöst, mit Berylliumcarbonat neutralisiert, die Lösung filtriert und bis zur Krystallisation verdampft. Die reichlich auskrystallisierten gelben Blättchen des Pikrats wurden auf dem Tonteller von der Mutterlauge befreit, an der Luft getrocknet und analysiert.

Die Berylliumbestimmung geschah durch Abrauchen der Substanz mit rauchender Salpetersäure, Glühen des Rückstandes und Wägen des resultierten Berylliumoxyds; der Krystallwassergehalt wurde durch 4-stündiges Trocknen der Substanz bei 120—130° ermittelt.

Angew. Sbst. g	Gef. H_2O g	= % H_2O	Gef. BeO g	= % BeO
3.2420	0.3359	10.36	0.1488	4.59
3.3564	0.3460	10.31	0.1591	4.74
3.3478	0.3539	10.57	0.1500	4.48

$[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Be + 3H_2O$. Ber. Be 1.753, BeO 4.835, H_2O 10.40.

Eine zweite Probe des Pikrats wurde mit Äther behandelt (zwecks Entfernung der etwa vorhandenen überschüssigen Pikrinsäure) und nach dem Trocknen bei 50° wie oben der Analyse unterworfen. Die folgenden Belege ergeben, daß bei dieser Operation genau 1 Mol. Wasser abgespalten wird.

Angew. Sbst. g	Gef. H_2O g	= % H_2O	Gef. BeO g	= % BeO
3.2514	0.2376	7.31	0.1616	4.97
3.3146	0.2423	7.30	0.1601	4.83

$[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Be + 2H_2O$. Ber. BeO 5.02, H_2O 7.18.

Die Molekulargröße des krystallwasserfreien Berylliumpikrats wurde nach der Gefriermethode in Acetophenon bestimmt. Dabei ist zu beobachten, daß

[1]) A. Combes, Compt. rend. **119**, 1220—1223; Ztschr. für anorgan. Chem. **9**, 245; Chem. Zentralbl. **1895**, I, 320.

das Acetophenon absolut wasserfrei sein muß, da im Gegenfalle Gefrierpunktserhöhungen anstatt Erniedrigungen eintreten, vermutlich infolge einer Krystallwasseranlagerung an das wasserfreie Pikrat, was ja mit einer positiven Wärmetönung verbunden sein muß. Da das Berylliumpikrat in Acetophenon träge löslich ist, wurde das letztere, in Anbetracht seines hohen Siedepunktes (200°) zur Lösung der Substanz, schwach erwärmt.

I. 0.0823 g Sbst. bewirkten, in 20 g Acetophenon gelöst, eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.05°.

II. 0.1169 g Sbst., 20 g Lösungsmittel, Gefrierpunktserniedrigung 0.07°. Konstante des Acetophenons nach Garelli und Montanari = 56.5 [1]). Hiernach gefundenes Molekulargewicht: I. 465, II. 471.1, berechnet 465.1. (Bei einem dritten Versuch wurden 0.7197 g Sbst. angewandt in 20 g Lösungsmittel; mehr als die Hälfte der Substanz blieb ungefähr dabei ungelöst zurück und die maximale Gefrierpunktserniedrigung war = 0.12°.)

Das krystallwasserhaltige sowie das krystallwasserfreie Berylliumpikrat ist leicht löslich in absolutem Alkohol, Aceton und Pyridin, schwer in Äther und wird durch Wasser unter Abscheidung eines basischen Pikrats zersetzt, welches bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Be.20Be(OH)_2$ hat.

Angew. Sbst.: 0.0879 g. Gef. BeO 0.0349.
Ber. BeO 39.77. Gef. BeO 39.71.

Die obige Arbeit liefert somit einen ferneren Beweis für die Bivalenz des Berylliums.

Hrn. Prof. Dr. S. M. Tanatar spreche ich für die freundliche Unterstützung bei dieser Arbeit meinen Dank aus.

Odessa, den 17. Juni 1907. Wissenschaftliches Privatlaboratorium des Verfassers.

---

428. Alexander Ludwig: Über die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Phthalid.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Bukarest.]

(Eingegangen am 15. Juni 1907; mitgeteilt in d. Sitzung v. Hrn. F. Sachs.)

Durch Einwirkung magnesium-organischer Verbindungen auf alkyliertes Phthalimid und Phthalimid selbst entstehen, wie Franz Sachs und Al. Ludwig [2]) fanden und wie auch Béis [3]) bestätigte, Abkömmlinge des Isoindolinons.

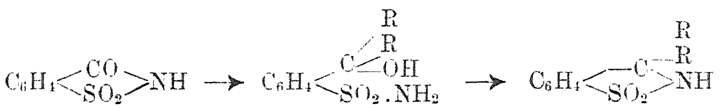
---

[1]) Tabellen von Landolt-Börnstein, 3. Aufl., S. 503.

[2]) Diese Berichte **37**, 386 [1904]. [3]) Compt. rend. **1904**, I, 987.

Es reagierte nur eine Carbonylgruppe in der üblichen Weise, indem sie in eine tertiäre Carbinolgruppe übergeführt wurde, trotzdem ein bedeutender Überschuß an Grignard-Reagens benutzt wurde.

Das führte die erstgenannten Autoren zu dem Gedanken, das nahe verwandte Saccharin und alkyliertes Saccharin [1]) auf die Einwirkung magnesium-organischer Verbindungen hin zu untersuchen. Es reagierte hier die Carbonylgruppe durch Sprengung des Ringes unter Eintritt zweier Radikale:

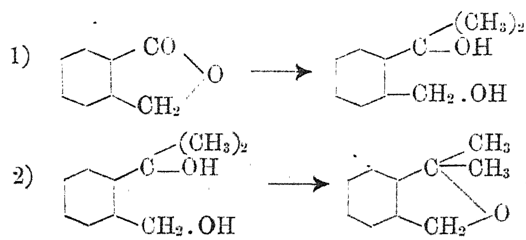


Es entstanden also zuerst Sulfamide, die leicht ein Molekül Wasser verloren und dabei in Derivate des Benzylsultams übergingen.

In derselben Weise reagieren magnesium-organische Verbindungen auf Phthalsäureanhydrid, wie Bauer in diesen Berichten zeigte [2]). Die entstandene Carbonsäure ist nicht existenzfähig, sie verliert sofort Wasser, und als Endprodukte entstehen Dialkylphthalide.

Diese Tatsachen führten mich zur Untersuchung des Phthalids, um zu sehen, wie die Ketogruppe darin reagieren werde. Es wurde stets ein bedeutender Überschuß der metallorganischen Verbindung benutzt.

Die Reaktion führt z. B. bei Anwendung von $Br.Mg.CH_3$ zu den Körpern:



Die Carbonylgruppe reagiert zuerst in üblicher Weise, durch überschüssige magnesium-organische Verbindung tritt dann eine Ringsprengung ein und es entsteht ein primärer und zugleich tertiärer Dialkohol. Diese Substanzen sind feste Körper und gut krystallisierend; sie verlieren, wenn man sie in Schwefelsäure löst, 1 Mol. Wasser, indem sie in Derivate des Benzodihydrofurfurans übergehen.

Ihre Lösung in Schwefelsäure ist intensiv gefärbt (Carbinolreaktion).

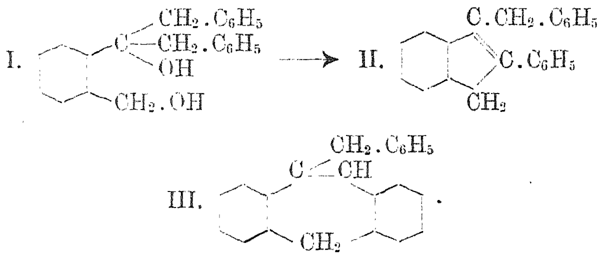
---

[1]) Diese Berichte **37**, 3253 [1904].

[2]) Bauer, diese Berichte **37**, 735 [1904].

Die Furfuranderivate sind ölige Flüssigkeiten von aromatischem Geruch, das Isopropylalkoholderivat kommt anscheinend (?) im Perubalsam vor.

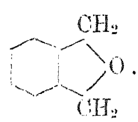
Verschiedene Versuche, dem Dibenzyl-*o*-methylolphenyl-carbinol 2 Mol. Wasser zu entziehen, sind nicht gelungen, man erhielt immer Dibenzylphthalan (s. S. 3064), an Stelle von β-Phenyl-γ-benzylinden (II), oder einer Verbindung mit einem siebengliedrigen Ringsystem (III).



Nomenklatur. Die Namen der Körper, die man als Furfuranderivate betrachten könnte, sind sehr lang.

Beispiel aus Gleichung 2: Dimethyl-α-Benzo-β,β'-dihydro-α,α'-furfuran.

Da dieser Name den verwandtschaftlichen Zusammenhang der Körper mit Phthalid, Phthalsäure etc. nicht erkennen läßt, schlage ich vor, man solle sie als Derivate des Phthalans (α und α') (= Xylylenoxyd) betrachten:



Das Phthalan wurde in letzter Zeit auch aus *o*-Xylylenbromid mit KOH von Richard Willstätter[1]) dargestellt. Der Name des oben genannten Körpers wäre dann Dimethyl-phthalan.

Anmerkung. Diese Versuche wurden in Bukarest in der Sitzung vom 13. Dezember 1904 der Societatea de Sciinţe vorgetragen. Ein kurzes Referat erschien im Buletinul Societăţei de Sciinţe, Nr. I, Januar 1905.

Im letzten Momente wurde ich auf eine später erschienene Dissertation von Jules Catel, in der er die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf das Phthalid untersuchte und in der der Gang der Reaktion bestätigt wurde, ohne daß dieser Herr von meiner Arbeit etwas wußte, aufmerksam gemacht.

[1]) Diese Berichte 40, 957 [1907].

Dimethyl-*o*-methylolphenyl-carbinol, $C_6H_4<{C(CH_3)_2.OH \atop CH_2.OH}$.

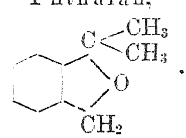
Es wurde das Dreifache der theoretischen Menge an Methylbromid und Magnesiumband verwendet. Nach Zersetzung mit Eis entsteht ein Öl, welches beim Stehen auf Eis zu Krystallen erstarrt.

Aus Äther umkrystallisiert: Schmp. 63—64° (nicht korr.), kleine Rhomben.

0.1852 g Sbst.: 0.4915 g CO_2, 0.1413 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O_2$. Ber. C 72.30, H 8.40.
Gef. » 72.37, » 8.47.

Dimethyl-α-Benzo-β,β'-dihydro-α,α'-furfuran, Dimethyl-Phthalan,



Dieser Körper entsteht aus dem obigen, wenn man die Zersetzung der magnesium-organischen Verbindung des Phthalids nicht mit Eis vornimmt, oder wenn man den obigen Körper bei gewöhnlichem Drucke destilliert. Es ist ein Öl und destilliert etwa bei 200°, die Temperatur konnte nicht genau gemessen werden, da nur wenig Substanz vorhanden war. Das Öl riecht aromatisch nach Terpenen.

0.1603 g Sbst.: 0.4750 g CO_2, 0.1167 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O$. Ber. C 81.08, H 8.10.
Gef. » 80.81, » 8.08.

Diäthyl-*o*-methylolphenyl-carbinol, $C_6H_4<{C(C_2H_5)_2.OH \atop CH_2.OH}$.

Beim Zusammenmischen der ätherischen Lösung von Phthalid mit Br.Mg.C_2H_5 entsteht kein Niederschlag. Nach der Zersetzung scheidet sich aus der ätherischen Lösung der neue Körper in Krystallkrusten ab. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol umkrystallisiert, liefert er kleine viereckige Blättchen. Schmp. 81—82° (unkorr.). Löslich in Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe. Wird diese Lösung in Wasser gegossen, so scheidet sich ein Öl aus mit angenehmem, aromatischem Geruch, das Diäthylphthalan.

Wenn sich die Schwefelsäure bei der Auflösung des Körpers erwärmt, verharzt die Substanz, indem sie eine intensiv rote Base bildet, und es entweicht schweflige Säure.

Der Körper destilliert unzersetzt.

0.1498 g Sbst.: 0.4071 g CO_2, 0.1250 g H_2O.

$C_{12}H_{18}O_2$. Ber. C 74.22, H 9.28.
Gef. » 74.11, » 9.55.

Diisopropyl-*o*-methylolphenyl-carbinol,

$$C_6H_4 <\begin{matrix} C(C_3H_7)_2.OH \\ CH_2.OH \end{matrix}.$$

Der nach der Zersetzung der magnesium-organischen Verbindung entstandene Körper ist ein Öl, welches, nachdem man es mit Wasser destilliert hat, fest wird. Es ist auch in Wasser ein wenig löslich und wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 107—108° (unkorr.).

Der Körper löst sich in Schwefelsäure mit schöner gelber Farbe.

0.1554 g Sbst.: 0.4303 g CO_2, 0.1370 g H_2O.

$C_{14}H_{22}O_2$. Ber. C 75.67, H 9.90.
Gef. » 75.52, » 9.79.

Dibenzyl-*o*-methylolphenyl-carbinol,

$$C_6H_4 <\begin{matrix} C(CH_2.C_6H_5)_2.OH \\ CH_2.OH \end{matrix}.$$

Man verwendet das Dreifache der theoretisch nötigen Menge an Benzylchlorid, um diesen Körper darzustellen. Nach der Zersetzung behandelt man die Substanz mit Wasserdampf, bis kein Dibenzyl mehr überdestilliert. Der Rückstand wird aus Alkohol umkrystallisiert; kleine Nadeln, Schmp. 133—134.5°.

0.1540 g Sbst.: 0.4685 g CO_2, 0.0976 g H_2O. — 0.1740 g Sbst.: 0.5287 g CO_2, 0.1106 g H_2O.

$C_{22}H_{22}O_2$. Ber. C 83.01, H 6.92.
Gef. » 82.97, 82.86, » 7.04, 7.06.

Der Körper scheint sehr stabil zu sein; wenn man bei der Darstellung den Äther abdampft und noch 4 Stunden im Wasserbade erhitzt, entsteht er gleichfalls.

In konzentrierter Schwefelsäure ist er nicht löslich. Auch aus Eisessig scheidet er sich nach Zugabe von konzentrierter Salzsäure in der Kälte bei Verdünnung mit Wasser wieder aus.

Erwärmt man hierbei aber bis zum Sieden und verdünnt dann mit Wasser, so scheidet sich ein Körper aus, der ein Molekül Wasser weniger enthält, das

Dibenzyl-phthalan, $C_6H_4 <\begin{matrix} C(CH_2.C_6H_5)_2 \\ CH_2 \end{matrix}> O$.

Aus Wasser und Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 88—89° (unkorr.).

Der Körper hat große Neigung, sich als Öl auszuscheiden; deshalb muß man nicht zu viel Wasser verwenden und langsam abkühlen lassen. Die Krystalle sind sehr charakteristisch, es sind kleine Rhomben, die sich leicht neben einander setzen, um einen großen Krystall zu bilden, der 2—3 cm Länge hat und das Aussehen von Fischschuppen besitzt. Die Krystallform läßt diesen Körper sehr leicht erkennen; in verschiedenen Versuchen, bei denen ich probierte, 2 Moleküle Wasser abzuspalten, bekam ich immer diese Verbindung.

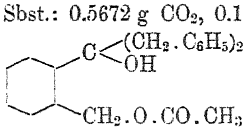
Läßt man auf diesen Körper von neuem magnesium-organische Verbindungen einwirken und erhitzt weiter, auch wenn man den Äther abdestilliert hat, so bleibt er unverändert.

Acetylderivat des Dibenzyl-*o*-methylolphenyl-carbinols.

Löst man 2 g des oben genannten Körpers in 10 g Acetylchlorid, so erhält man einen Körper, der sich vom Ausgangsmaterial durch eine Acetylgruppe unterscheidet.

Die Acetylgruppe hängt wahrscheinlich am primären Alkoholhydroxyl. Aus Alkohol umkrystallisiert: Nadeln vom Schmp. 103—104°.

0.1944 g Sbst.: 0.5672 g CO_2, 0.1184 g H_2O.



Ber. C 80.0, H 6.70.
Gef. » 79.9, » 6.71.

Karlsruhe i. B.

---

429. J. Bewad: Über die Einwirkung von Alkylzinkjodiden und Alkylmagnesiumjodiden auf Salpetrigsäureester und Nitroparaffine.

[Aus dem Laborat. für Organische Chemie des Polytechnikums in Warschau.]

(Eingegangen am 29. Mai 1907.)

Für die Darstellung der β-Dialkylhydroxylamine aus den Estern der salpetrigen Säure und den Nitroparaffinen bedient man sich gewöhnlich des fertigen Zinkalkyls. Bei der Darstellung des letzteren, besonders bei der Destillation, zersetzt sich aber ein großer Teil des Produktes und dieser Verlust ist ganz besonders empfindlich, wenn es sich um Zinkalkyle handelt, welche ein sekundäres Radikal enthalten.

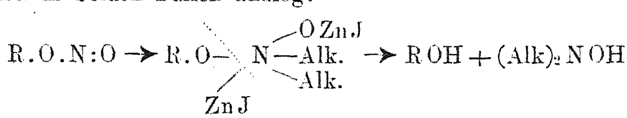
Um nun diesen Übelstand zu beseitigen, habe ich versucht, die fertigen Zinkalkyle durch die Alkylzinkjodide zu ersetzen. Es hat

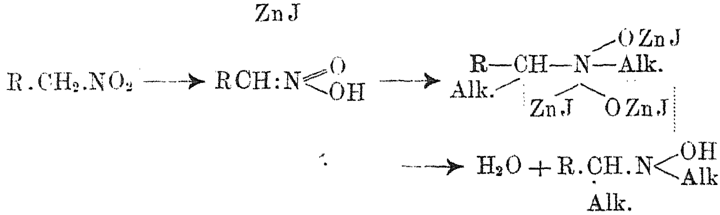
sich gezeigt, daß dieser Ersatz durchaus möglich und sogar günstig ist, wenn es sich um die Darstellung von β-Dialkylhydroxylaminen aus den Estern der salpetrigen Säure handelt; geht man dagegen von den Nitroparaffinen aus, so ist dieser Ersatz nicht immer vorteilhaft: so bekommt man manchmal höchst unbefriedigende Ausbeuten, z. B. wenn man Zinkäthyljodid auf Nitroäthan einwirken läßt.

Für diese Reaktionen wurde immer eine ätherische Lösung des Alkylzinkjodids gebraucht, welche aus dem Produkte der gegenseitigen Einwirkung von Zink auf Halogenalkyl durch Extraktion mittels wasserfreien Äthers erhalten war; die ätherische Lösung wurde in Glaszylinder gegossen und während einiger Tage sich selbst überlassen. Nach dem Absetzen des Niederschlages wurden die Lösungen vereinigt und eine kleine Portion mit Wasser zersetzt; aus der Menge der dabei entweichenden Gase wurde der Gehalt an Alkylzinkjodid ermittelt. Die Magnesiumverbindung wurde in der Form gebraucht, wie man sie durch Einwirkung von Jodalkyl auf Magnesium in Gegenwart von Äther erhält.

Auf 1 Mol. Salpetrigsäureester oder Nitroparaffin wurden 2 oder 3 Mol. Alkylzinkjodid resp. Alkylmagnesiumjodid ausgerechnet; doch verwendete man in den meisten Fällen diese Agenzien in großem Überschuß.

Es zeigte sich, daß die Reaktionen, welche mit den Alkylzinkjodiden ausgeführt werden, zu denselben Produkten führen, wie wenn man Zinkalkyle verwendet [1]); augenscheinlich ist auch der Gang der Reaktion in beiden Fällen analog:

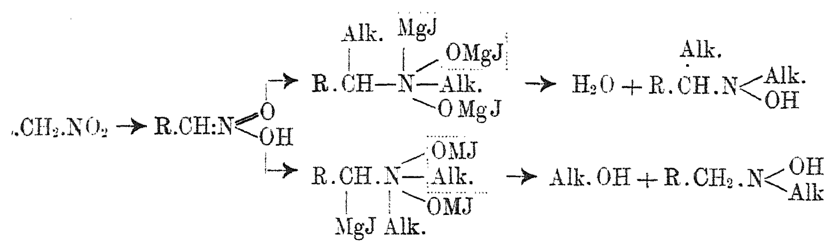




Die Magnesiumverbindungen reagieren mit den Estern der salpetrigen Säure genau wie die Zinkverbindungen. Mit den Nitroparaffinen dagegen verläuft die Reaktion nur teilweise wie mit den Zinkverbindungen; teilweise aber nimmt sie eine andere Richtung und führt zur Bildung eines anderen Typus von β-Dialkylhydroxylaminen.

[1]) Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **32**, 420—542. Journ. für prakt. Chem. N. F. **63**, 94—110, 193—239 [1901].

Dieser Typus ist dadurch gekennzeichnet, daß er zwei gleiche oder verschiedene Alkyle aufweist, von denen das eine vom Nitroparaffin und das andere von der Organomagnesiumverbindung herrührt. Der Unterschied der beiden Reaktionsarten wird durch die Art und Weise bedingt, wie sich die Alkyl- und die MgJ-Gruppen an die Isonitroverbindung (in welche sich das Nitroparaffin von vornherein verwandelt hat) anlagern. In einem Falle lagert sich das Alkyl an den Kohlenstoff und die MgJ-Gruppe an den Stickstoff; im anderen Falle verbinden sie sich umgekehrt. Im ersten Falle spaltet sich das Produkt bei der Zersetzung mit Wasser in Wasser und ein β-Dialkylhydroxylamin von demjenigen Typus, welcher auch mit den Zinkorganoverbindungen entsteht; im zweiten Falle dagegen zerfällt das Produkt in einen Alkohol (dessen Alkylgruppe von der Organomagnesiumverbindung herrührt) und ein β-Dialkylhydroxylamin, dessen eine Alkylgruppe dem Nitroparaffin und dessen andere der Organomagnesiumverbindung entspricht:



Ich habe die Reaktionen von Isopropylzinkjodid und Äthylzinkjodid auf Isoamylnitrit und Nitroäthan studiert; ferner habe ich die Einwirkung von normalem Propylmagnesiumjodid auf Isopropylnitrit und Nitroäthan untersucht, sowie die Einwirkung von Äthylmagesiumjodid auf Nitropropan und Nitroäthan.

Isopropylzinkjodid und Isoamylnitrit.

34 g Isopropylzinkjodid werden in 46 g wasserfreiem Äther gelöst und mit 5 g Isoamylnitrit unter Kühlung mit Eiswasser und Schütteln vorsichtig versetzt; man bemerkt dabei, daß ein Gas entweicht, während der Kolbeninhalt sich von selbst erwärmt. Der Kolben wurde nun bei Zimmertemperatur während 3 Wochen sich selbst überlassen, dann wurde sein Inhalt behufs Zersetzung in Eiswasser gegossen; es bildete sich ein Niederschlag von ZnJOH, während ein Entweichen von Gasen kaum bemerkbar war. Die flüchtigen Teile wurden nun mit Wasserdampf abdestilliert und das Destillat mit Salzsäure angesäuert; dann wurde die wäßrige Schicht (A), welche

die Salze der basischen Verbindungen enthielt, von der ätherischen Schicht (B), in welcher sich die neutralen Produkte befanden, getrennt.

Die ätherische Lösung (B) wurde mit Pottasche getrocknet und der Destillation unterworfen; dabei stieg die Temperatur rasch bis 120°, und bis 130° gingen 3 g einer Flüssigkeit über, welche die charakteristischen Eigenschaften des Isoamylalkohols besaß.

Die wäßrige Lösung der salzsauren Salze (A) hinterließ nach dem Abdunsten auf dem Wasserbade einen dicken Sirup (4 g), welcher im Exsiccator krystallisierte; das Salz löste sich völlig in absolutem Alkohol, aus dem es sich in Form von nadelförmigen, strahligen Krystallen ausschied; es ist nicht hygroskopisch und schmilzt bei 144—145°.

0.1578 g Sbst.: 0.1464 g AgCl.

$(C_3H_7)_2NOH.HCl$. Ber. Cl 23.13. Gef. Cl 22.95.

Die aus dem Salz ausgeschiedene Base bildet eine farblose Flüssigkeit, welche den charakteristischen Geruch der β-Dialkylhydroxylamine besitzt und kaustisch-bitter schmeckt; sie reduziert Kupferoxyd-, Quecksilber- und Silbersalze. Mittels Zinn und Salzsäure wird sie zu einem Amin reduziert, das ein nicht hygroskopisches und bei 213—215° schmelzendes Chlorhydrat liefert, sowie ein Chloroplatinat, das sich aus einer stark konzentrierten wäßrigen Lösung in großen monoklinen, bei 186—189° schmelzenden Krystallen ausscheidet.

0.2233 g Chloroplatinat: 0.0709 g Pt.

$[(C_3H_7)_2NH.HCl]_2PtCl_4$. Ber. Pt 31.86. Gef. Pt 31.75.

Es zeigte sich, daß das Amin ein sekundäres war und ein Nitrosamin bildete, welches nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 45—46° schmolz. Alle Eigenschaften des Amins zeigen, daß es Diisopropylamin ist[1]). Die ursprüngliche Base war also β-Diisopropylhydroxylamin und erwies sich als identisch mit dem von mir schon früher aus Salpetrigsäureestern mittels Zinkisopropyl erhaltenen β-Diisopropylhydroxylamin[2]). Die Ausbeute an Base betrug 61 % der Theorie.

Isopropylzinkjodid und Nitroäthan.

87 g Isopropylzinkjodid in 113 g Äther werden auf einmal unter Kühlung mit Eiswasser mit 9 g Nitroäthan versetzt. Der Kolben wurde dann während 7 Wochen bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen und sein Inhalt nach Ablauf dieser Zeit, wie gewöhnlich, mit Wasser zersetzt, die flüchtigen Bestandteile mittels Wasserdampf

[1]) Rec. Trav. chim. 8, 210.

[2]) Tageblatt der XI. russ. Naturf.- u. Ärzte-Vers., Petersburg, 401.

abdestilliert und im Destillat die basischen Produkte von den neutralen getrennt.

Die Lösung der salzsauren Salze der basischen Verbindungen hinterließ nach Abdampfen auf dem Wasserbade einen bräunlichen Sirup (15 g), welcher im Exsiccator krystallinisch erstarrte. Das Salz war nicht einheitlich und enthielt außer dem Salze des β-Isopropyl-*sek.*-amyl-hydroxylamins noch ein anderes, von einer kohlenstoffärmeren Base sich ableitendes Salz. Die aus dem Salze abgeschiedene Base (9 g) wurde mittels kaustischem Kali getrocknet und bei 752 mm Druck fraktioniert, wobei 1.5 g bei 166° destillierten, während der übrige Teil zwischen 166° und 171° überging; diese letzte Portion wurde nun zum zweiten Male unter 8 mm Druck destilliert, wobei sie fast gänzlich bei 60—63° überging; sie bildet eine farblose, charakteristisch riechende und kaustisch-bitter schmeckende Flüssigkeit vom spez. Gew. $D_0^0 = 0.8908$ und $D_0^{20} = 0.8736$; sie reduziert Kupferoxyd-, Quecksilber- und Silbersalze.

Das salzsaure Salz der Base ist nicht hygroskopisch und schmilzt bei 107—110° (bei 104° fängt es zu sintern an).

0.1563 g Sbst.: 0.125 g AgCl.

$(C_3H_7)(C_5H_{11})NOH.HCl$. Ber. Cl 19.56. Gef. Cl 19.78.

Das bromwasserstoffsaure Salz ist auch nicht hygroskopisch und schmilzt bei 103—105° (bei 100° fängt es zu sintern an).

0.1611 g Sbst.: 0.1344 g AgBr.

$(C_3H_7)(C_5H_{11})NOH.HBr$. Ber. Br 35.4. Gef. Br 35.5.

Die Base erwies sich als β-Isopropyl-*sek.*-amyl-hydroxylamin.

Die gesamten Portionen der Base, welche unter 60° und über 63° siedeten, wurden mittels Zinn und Salzsäure reduziert; das dabei erhaltene Amin wurde bei 752 mm Druck fraktioniert, und die verschiedenen Fraktionen besonders aufgenommen: 1) bis 120° (nur einige Tropfen), 2) 120—129°, 3) 129—131°, 4) ein kleiner Rückstand im Fraktionierkolben.

Die Fraktionen 4 und 3 bestanden aus Isopropyl-*sek.*-amylamin, dem Reduktionsprodukt des β-Isopropyl-*sek.*-amyl-hydroxylamins.

Die Fraktion 4 wurde behufs Reinigung mit Wasserdampf abdestilliert; sie bildet ein leichtes, in Wasser unlösliches Öl, welches ein Chloroplatinat gibt, das sich aus der wäßrigen, konzentrierten Lösung in Form von feinen, bis 2 cm langen Nadeln ausscheidet; es schmilzt unter Zersetzung bei 184—186° (bei 180° fängt es zu sintern an). Die Fraktion 3 bildet ein leichtes Öl vom spez. Gew. $D_0^0 = 0.7671$ und $D_0^{20} = 0.7525$ und gibt ein nicht hygroskopisches, salzsaures Salz, welches bei 124—125° schmilzt.

4) 0.1402 g Chloroplatinat: 0.0404 g Pt.
3) 0.124 g salzsaures Salz: 0.1061 g AgCl.

$[(C_3H_7)(C_5H_{11})NH.HCl]_2PtCl_4$. Ber. Pt 29.09. Gef. Pt 28.82.

$(C_3H_7)(C_5H_{11})NH.HCl$. Ber. Cl 21.45. Gef. Cl 21.17.

Die Fraktion 2, welche in derselben Menge wie die Fraktion 3 vorhanden war, bildet auch ein leichtes Öl, aber mit einem kleineren spezifischen Gewicht als diese letztere: $D_0^0 = 0.5829$. Die Fraktion 1 gibt ein Chloroplatinat in Form von hellgelben Nadeln, welche bei 210—216° schmelzen (bei 190° fangen sie an sich zu zersetzen).

0.1252 g Sbst.: 0.0395 g Pt. Gef. Pt 31.55.

Die Fraktionen 2 und 1 enthielten Amine mit kleinerem spezifischem Gewicht und geringerem Kohlenstoffgehalt, als das Isopropylamylamin, wie man aus dem Platingehalt des Chloroplatinats der ersten Fraktion ersehen kann; derartige Amine konnten, im gegebenen Falle, Isopropyläthylamin, Isopropylamin und Amylamin sein. Das erste von ihnen erscheint als ein Reduktionsprodukt des β-Isopropyläthylhydroxylamins, dessen Bildung bei der Einwirkung von Isopropylzinkjodid auf Nitroäthan nicht ausgeschlossen ist. Was die beiden anderen betrifft, so haben sie sich bei der Oxydation des β-Isopropylamylhydroxylamins, welches als Hauptprodukt der Reaktion erscheint, auf Kosten des Sauerstoffs der Luft gebildet. Jedoch ist es mir aus Mangel an Material nicht gelungen, festzustellen, welche von den obengenannten Aminen sich in den Fraktionen 1 und 2 befanden.

Das β-Isopropyl-*sek.*-amyl-hydroxylamin,

$$(CH_3)_2CH.N(OH).CH<^{CH_3}_{CH(CH_3)_2},$$

welches hier erhalten wurde, unterscheidet sich etwas in seinen Eigenschaften vom gleichen Produkt, welches ich früher durch Einwirkung von Isopropylzinkjodid auf Nitroäthan dargestellt hatte[1]). Sein Siedepunkt z. B. ist um 8° höher; auch hat es ein größeres spezifisches Gewicht, als der früher erhaltene Körper; es ist jedoch wahrscheinlich, dass der letztere nicht ganz rein war, da es mir zur Zeit nicht gelungen war, aus ihm ein neutrales Salz zu gewinnen (alle Salze enthielten einen Überschuß an Säure).

Die Ausbeute an Base betrug 77% der Theorie.

In den neutralen Produkten wurde Nitroäthan (1 g) aufgefunden, und, nach der schwachen Pseudonitrolreaktion zu urteilen, befand sich in der Portion, welche über 115° siedete, ein sekundäres Nitroparaffin, wahrscheinlich Nitro-2-methyl-3-butan.

Das Isopropylzinkjodid reagiert also mit dem Isoamylnitrit und mit dem Nitroäthan genau wie das Zinkisopropyl und bildet dieselben Produkte.

---

[1]) loc. cit. 401.

Äthylzinkjodid und Isoamylnitrit.

In eine Lösung von 81 g Äthylzinkjodid in 100 g Äther werden tropfenweise und unter Kühlung mit Eiswasser 20 g Isoamylnitrit gegossen: dabei entweicht ein Gas, welches Stickoxyd enthält. Der Kolben wurde nun bei Zimmertemperatur während 3 Wochen sich selbst überlassen; dann wurde sein Inhalt in üblicher Weise mit Eiswasser zerlegt und die basischen Verbindungen in Form von Salzen von den neutralen getrennt.

Der dicke braune Sirup der salzsauren Salze (7 g), welcher beim Verdunsten der Lösung hinterblieb, erstarrte gänzlich im Exsiccator. Dieses Salz enthielt 30.58% Cl, während das hier zu erwartende Salz des β-Diäthylhydroxylamins 28.29% Cl verlangt. Dieser höhere Gehalt an Chlor konnte von den Salzen des Äthylamins oder des Diäthylamins herrühren, welche sich bei der Oxydation des β-Diäthylhydroxylamins hätten bilden können; daß eine Oxydation hier mittels des Salpetrigsäureesters stattgefunden hat, geht schon daraus hervor, daß bei der Reaktion sich Stickoxyd gebildet hat.

Die aus dem Salze gewonnene Base wurde mit Kalihydrat getrocknet und bei 760 mm Druck fraktioniert, wobei sie in 3 Fraktionen getrennt wurde: 1) bis 132.5°, 2) 132.5—133° und 3) der Rückstand. Alle drei Fraktionen reduzierten Kupferoxyd-, Quecksilber- und Silbersalze; alle drei enthielten β-Diäthylhydroxylamin[1]). Die Fraktion 1 lieferte nach der Reduktion mit Zinn und Salzsäure das Diäthylamin; sein salzsaures Salz ist nicht hygroskopisch und schmilzt bei 226—228°; das Chloroplatinat schmilzt bei 210—212° (bei 180° fängt es an sich zu zersetzen). Die Fraktionen 2 und 3 gaben (nach der Destillation mit Wasserdampf) ein ziemlich hygroskopisches, bei 71—73° schmelzendes salzsaures Salz:

1) 0.0751 g salzsaures Salz: 0.0974 g AgCl; 0.151 g Chloroplatinat: 0.0532 g Pt. — 2) 0.155 g salzsaures Salz: 0.1767 g AgCl. — 3) 0.1945 g salzsaures Salz: 0.221 g AgCl.

$(C_2H_5)_2NH.HCl$.	Ber.	Cl 32.42.	Gef.	Cl 32.09.
$[(C_2H_5)_2NH.HCl]_2PtCl_4$.	»	Pt 34.95.	»	Pt 35.23.
$(C_2H_5)_2NOH.HCl$.	»	Cl 28.29.	»	Cl 2) 28.2, 3) 28.11.

Das β-Diäthylhydroxylamin ist das einzige basische Produkt der Reaktion; die Fraktion 1 enthält noch nebenbei das Diäthylamin, welches sich aus β-Diäthylhydroxylamin bei der Oxydation gebildet hat. Die Ausbeute an Base betrug 33% der Theorie (ausgerechnet auf die gesamte Menge des Salpetrigsäureesters)[2]).

Das Äthylzinkjodid reagiert also mit dem Isoamylnitrit wie das Zinkäthyl.

---

[1]) Journ. der Russ. Phys.-chem. Ges. **32**, 428—441; Journ. für prakt. Chem., N. F. **63**, 100—106 [1901].

[2]) In Wirklichkeit ist die Ausbeute viel höher, da ein Teil des Esters nicht in Reaktion getreten ist und außerdem hat dieser Teil durch Oxydation die Menge des schon gebildeten Diäthylhydroxylamins vermindert.

Äthylzinkjodid und Nitroäthan.

In eine Lösung von Äthylzinkjodid (aus 150 g Jodäthyl hergestellt) in 300 g Äther gießt man auf einmal 30 g Nitroäthan unter Umschütteln des Kolbens und Abkühlung mittels Eiswasser. Nach Ablauf von 4 Tagen bemerkte man Gasentwicklung, die nach 3 Wochen aufhörte; das Gas bestand fast gänzlich aus Grenzkohlenwasserstoffen. Nach 2 Monaten wurde der Kolbeninhalt wie gewöhnlich mit Wasser zersetzt und die basischen Verbindungen von den neutralen getrennt.

Die salzsauren Salze der Basen wurden nach Verdunsten ihrer Lösung in Form von einem Sirup (6.4 g) erhalten, in welchem sich ein leichter krystallinischer Niederschlag, der sich als Ammoniumchlorid erwies, befand; beim Behandeln des Salzes mit absolutem Alkohol blieben 0.6 g ungelöst. Dieser Rückstand verflüchtigt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen und ergab ein Chloroplatinat in Form von einem feinkrystallinischen, in Wasser wenig löslichem Pulver.

0.2933 g Chloroplatinat: 0.1288 g Pt.

$(NH_4Cl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 43.93. Gef. Pt 43.91.

Aus dem in Alkohol löslichen Salze wurde eine Base ausgeschieden, die, nach dem Trocknen mittels kaustischem Kali, der fraktionierten Destillation unterworfen und in drei Fraktionen aufgefangen wurde: nämlich 1) bis 155°, 2) 155—158° und 3) der Rückstand.

Alle drei Fraktionen reduzierten die Salze des Kupferoxyds, des Quecksilbers und des Silbers und enthielten β-Äthyl-*sek.*-butyl-hydroxylamin[1]). Die Fraktionen 3 (nach dem Abdestillieren mit Wasserdampf) und 2 ergaben ein ziemlich hygroskopisches, bei 54—56° schmelzendes, salzsaures Salz; das aus der zweiten Fraktion erhaltene Salz wurde mittels Zinn und Salzsäure zu einem Amin reduziert, welches ein bei 119—121° schmelzendes salzsaures Salz und ein bei 97—98° schmelzendes Chloroplatinat lieferte. Das letztere wurde bei Zusatz von Äther aus der alkoholischen Lösung in nadelförmigen Krystallen ausgeschieden, und dann schmolz es bei 115—118°.

2) 0.2199 g salzsaures Salz: 0.2075 g AgCl; 0.114 g salzsaures Amin: 0.1186 g AgCl. — 3) 0.1214 g salzsaures Salz: 0.112 g AgCl.

$(C_2H_5)(C_4H_9)NOH.HCl$. Ber. Cl 23.13. Gef. 2) 23.34, 3) 22.82.

$(C_2H_5)(C_4H_9)NH.HCl$. » » 25.82. » 2) 25.74.

Die Fraktion 1) ergab durch Reduktion mittels Zinn und Salzsäure ein Amin, dessen Chloroplatinat sukzessive in zwei Krystallisationen gesammelt wurde; Platingehalt: 1) 38.84 % und 2) 37.33 %; Schmp. bei 206—208° (bei 190° tritt Zersetzung ein) und bei 188—190°. Für die Chloroplatinate des Äthylbutylamins, des Äthylamins und des Butylamins sind 31.75, 38.99 und

[1]) Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **32**, 464—470; Journ. für prakt. Chem., N. F. **63**, 196—198 [1901].

35.07 % Pt erforderlich. Unter den Aminen dieser Fraktion befand sich unzweifelhaft auch Äthylbutylamin, sein Chloroplatinat aber blieb infolge seiner großen Löslichkeit in Wasser in der Mutterlauge zurück. Die Fraktion 1) enthielt also ein Gemisch von Basen, in welchem außer β-Äthylbutylhydroxylamin sich noch andere kohlenstoffärmere Basen befanden und wahrscheinlich auch eine kleine Menge Ammoniak, das sich bei der Oxydation der ersten Base gebildet hatte.

In den neutralen Produkten wurde Nitroäthan aufgefunden (nahezu 5 g).

Das Äthylzinkjodid reagiert also mit Nitroäthan wie das Zinkäthyl; das β-Äthyl-*sek.*-butyl-hydroxylamin $\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3.CH.C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!NOH$ erscheint als Hauptbestandteil oder als einzige basische Verbindung der Reaktion. Die Ausbeute an Base betrug 13 % der Theorie.

Da aus den oben beschriebenen Versuchen sich gezeigt hatte, daß die Alkylzinkjodide mit den Salpetrigsäureestern und den Nitroparaffinen genau so reagieren wie die fertigen Zinkalkyle[1]), so war es interessant, das Verhalten der Alkylmagnesiumjodide gegenüber den Stickstoffverbindungen desselben Typus näher zu untersuchen, um so mehr, als nach Moureu's[2]) Experimenten das Äthylmagnesiumjodid mit dem Isoamylnitrit sowie mit dem Nitroäthan ein und dasselbe Produkt gibt, nämlich das β-Diäthylhydroxylamin. Ich untersuchte die Reaktionen von Propylmagnesiumjodid mit dem Isopropylnitrit und mit dem Nitroäthan, ferner die Reaktion von Äthylmagnesiumjodid mit dem Nitropropan und dem Nitroäthan.

Propylmagnesiumjodid und Isopropylnitrit.

Zu einer ätherischen Lösung von Propylmagnesiumjodid, die aus 12 g Magnesiumspänen, 95 g Propyljodid und 85 g Äther dargestellt war, gießt man tropfenweise eine Lösung von 21 g Isopropylnitrit in 85 g Äther unter Umschütteln und Kühlen des Kolbens mit Eiswasser. Jeder Tropfen rief ein Zischen hervor, die Flüssigkeit erwärmte sich von selbst und färbte sich braun; jedoch verschwand diese Färbung beim Umrühren. Nachdem die gesamte Menge des Esters zugegeben war, wurden im Kolben zwei Schichten bemerkbar, unten eine dunkelbraune und oben eine farblose. Bald erschienen in der

[1]) Außer den oben beschriebenen Reaktionen wurde noch die Reaktion des normalen Propylzinkjodids auf Isopropylnitrit studiert; dabei wurden aus 37 g des letzteren und 460 ccm einer Ätherlösung, die 242 g Propylzinkjodid enthielt, 46 g salzsauren Salzes des β-Dipropylhydroxylamins gewonnen. Ausbeute an Base 72 % der Theorie.

[2]) Compt. rend. **132**, 837.

unteren Schicht eine Masse farbloser Krystalle, auch in der oberen Schicht bildeten sich an den Wänden des Kolbens gut ausgebildete Krystalle von ungefähr 1½ cm Länge und ½ cm Dicke; mit Wasser behandelt, gaben sie kein Gas ab, aber bildeten einen amorphen Niederschlag von MgJOH; die Krystalle enthielten 44.63 % Jod statt 47.49 % und 44.81 %, die für $C_3H_7ON{<}^{OMgJ}_{C_3H_7}$ und $C_3H_7N{<}^{OMgJ}_{C_3H_7}$ erforderlich wären. Obgleich nach dem Jodgehalt die Substanz der letzten Formel ganz gut entspricht, so ist doch die vorangehende Formel auch nicht unmöglich, denn die Krystalle können Äther gebunden enthalten.

Die obere Schicht gab beim Behandeln mit Wasser nur eine schwache Trübung und beim Abdestillieren mit Wasserdampf destillierte nur eine unbeträchtliche Menge basischer Verbindungen. Die untere Schicht gab mit Wasser einen voluminösen, amorphen Niederschlag von MgJ.OH; dabei entwich eine kleine Menge Gas. Nach dem Abdestillieren der flüchtigen Teile mit Wasserdampf wurden die basischen Verbindungen von den neutralen getrennt und nach Abdampfen der Lösung in Form ihrer salzsauren Salze erhalten; diese bildeten einen braunen Sirup (10 g), welcher beim Erkalten krystallisierte. Die aus den Salzen ausgeschiedene Base (7 g) krystallisierte, nachdem sie mit Kalilauge getrocknet war. Sie wurde unter 753 mm Druck fraktioniert, wobei bis 152° nur einige Tropfen übergingen; der übrige Teil wurde in drei Fraktionen aufgefangen: 1) 152—156° (1 g), 2) 156—158° (3.5 g), 3) 158—162° (1 g). Alle drei Fraktionen hatten einen charakteristischen Geruch, reduzierten Kupferoxyd-, Quecksilber- und Silbersalze und enthielten β-Dipropylhydroxylamin[1]).

Die Fraktion 2) blieb bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrte aber beim Abkühlen; die Krystalle schmolzen bei 28.5—29° und ergaben ein ziemlich hygroskopisches bromwasserstoffsaures Salz, das bei 74—75° schmolz (bei 70° sinterte es zusammen), und ein nicht hygroskopisches (wie übrigens auch die Fraktion 3), bei 88—89° schmelzendes, salzsaures Salz[2]). Die Fraktion 1) wurde mit einer mit Natriumbisulfit gesättigten Lösung behandelt und lieferte dabei eine Sulfaminsäure, welche sich als Dipropylsulfaminsäure erwies[3]); sie wurde mittels Benzol extrahiert, dann aus Benzol und nachher

---

[1]) Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **32**, 445—451; Journ. für prakt. Chem. N. F. **63**, 107—109 [1901].

[2]) Das salzsaure Salz der Fraktion 3) schmolz viel niedriger, bei 65—68° (und sinterte bei 57°).

[3]) Journ. für prakt. Chem. N. F. **63**, 107 [1901]; diese Berichte **33**, 160 [1900].

aus Wasser umkrystallisiert; dabei wurde sie in Form von feinen, bei 134—135° schmelzenden (bei 130° fingen sie zu sintern an) Nädelchen erhalten.

2) 0.1233 g bromwasserstoffsaures Salz: 0.1177 g AgBr; 0.1829 g salzsaures Salz: 0.17 g AgCl. — 3) 0.1718 g salzsaures Salz: 0.1657 g AgCl.

$(C_3H_7)_2NOH.HBr$. Ber. Br 40.40. Gef. Br 40.61.
$(C_3H_7)_2NOH.HCl$. » Cl 23.13. » 2) 22.99, 3) 23.58.

Nach der Extraktion der Dipropylsulfaminsäure wurden aus der Lösung Amine erhalten; diese ergaben ein krystallinisches Chloroplatinat, welches aus drei nach einander folgenden Krystallausscheidungen in drei verschiedenen Fraktionen (1, 2 und 3) gesammelt wurde. Die Fraktionen zeigten folgende Schmelzpunkte und Platingehalte: 1) 195—196° und 35.26 % Pt, 2) 194—195° und 34.68 % Pt, 3) 187—188° und 35.15 % Pt. Das Dipropylamin und das Propylamin, welche sich in der Fraktion 1) neben dem β-Dipropylhydroxylamin vorfinden konnten (da sie sich bei dessen Oxydation hätten bilden können), geben Chloroplatinate, deren Schmelzpunkt bei 178—179° und 214° liegen und deren Gehalt an Platin 31.86 und 36.93 % beträgt.

Das β-Dipropylhydroxylamin ist das Haupt- und wahrscheinlich das einzige basische Produkt der Reaktion zwischen Propylmagnesiumjodid und Isopropylnitrit; die Reaktion verläuft hier wie mit den Organozinkverbindungen. Die Ausbeute an Base betrug 28 % der theoretischen Menge[1]).

Propylmagnesiumjodid und Nitroäthan.

Zu einer Lösung von Propylmagnesiumjodid, die aus 170 g Propyljodid, 170 g Äther und 21 g Magnesiumspänen dargestellt ist, gießt man tropfenweise 25 g Nitroäthan, indem man den Kolben mit Eiswasser kühlt. Dabei bemerkt man eine beträchtliche Temperaturerhöhung, sowie das Entweichen von einem Gas, das aus Kohlenwasserstoffen, augenscheinlich aus Propan und Propylen (1/5 der Gesamtmenge des Gases) bestand. Nachdem die ganze Menge vom Nitroäthan zugegeben worden ist, besteht das Reaktionsgemisch aus zwei Schichten; die obere Schicht ist farblos, während die untere tiefbraun gefärbt ist. Auf Zusatz von Wasser gab die obere Schicht kein Niederschlag, auch entwichen dabei keine Gase; die beiden Schichten wurden nun zusammen mittels Eiswasser zersetzt, wobei sich ein voluminöser Niederschlag von MgJOH bildete; auch wurde

---

[1]) In einem anderen Versuche wurden aus 400 ccm einer ätherischen Lösung von $MgJC_3H_7$, welche 110 g $MgJC_3H_7$ enthielt, und 21 g Isopropylnitrit in 80 g wasserfreiem Äther 24 g salzsaures β-Dipropylhydroxylamin gewonnen. Ausbeute an freier Base 66 % der Theorie.

eine Gasausscheidung und Temperaturerhöhung beobachtet. Nach der Destillation der flüchtigen Bestandteile mit Wasserdampf, wurden im Destillat die basischen Verbindungen von den neutralen getrennt.

Die salzsauren Salze der basischen Verbindungen wurden in Form von einem dicken, dunkelbraunen Sirup erhalten (20 g). Die aus ihm ausgeschiedene Base (12.5 g) wurde mittels Kalilauge getrocknet und der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei sie in folgenden Fraktionen aufgefangen wurde: 1) 147—150° (3 g), 2) 150—155° (3 g), 3) 155—160° (1 g) und 4) Rückstand. Alle Fraktionen hatten einen charakteristischen Geruch und reduzierten Kupferoxyd-, Quecksilber- und Silbersalze. Die Fraktion 1) enthielt β-Äthylpropylhydroxylamin [1]), die Fraktion 4) β-Propyl-*sek.*-amyl-hydroxylamin [2]); die Zwischenfraktionen 2) und 3) enthielten ein Gemisch dieser zwei Basen, vorwiegend der ersteren.

Die Fraktion 1, deren spez. Gew. $D_0^0 = 0.8735$ und $D_0^{20} = 0.8581$ war, ergab ein außerordentlich hygroskopisches bromwasserstoffsaures Salz (Schmp. 49—51°) und ein ziemlich hygroskopisches salzsaures Salz, welches bei 64—65° schmolz (bei der zweiten Schmelze 55—58°). — Die Fraktion 2 wurde mittels Zinn und Salzsäure zum Amin reduziert: dieses war wasserlöslich und wurde nach dem Trocknen mit KOH unter 743 mm Druck fraktioniert: es ergaben dabei die 3 folgenden Fraktionen: A) 83—86°, B) 86—90° und C) Rückstand. Die Fraktion A (spez. Gew. $D_0^0 = 0.7502$ und $D_0^{20} = 0.7328$) gab ein in Alkalien unlösliches Benzolsulfamid in Form einer farblosen Flüssigkeit (spez. Gew. D_0^0: 1.1414 und D_0^{20}: 1.1250). Es war in Benzol löslich und erwies sich als Äthylpropyl-benzolsulfamid. Die Portion B gab ein bei 225—226° schmelzendes salzsaures Salz und ein in feinen bis 2 cm langen Nädelchen krystallisierendes Chloroplatinat (Schmp. 184—186°). Die Portion C wurde nach dem Abdestillieren mit Wasserdampf in das Chloroplatinat verwandelt, welches sich aus einer konzentrierten wäßrigen Lösung in Form von langen feinen Nadeln abschied; es wurde aus zwei aufeinander folgenden Krystallabscheidungen in zwei Portionen α und β gesammelt; aus der alkoholischen Lösung der Portion α wurde durch fraktionierte Ausfällung mittels Äther noch eine dritte Portion (γ) erhalten, welche bei 190—192° schmolz. — Die Fraktion 3 gab ein ziemlich hygroskopisches salzsaures Salz (Schmp. 56—58°). Die Fraktion 4 wurde durch Zinn und Salzsäure zu dem entsprechenden Amin reduziert, welches ein nicht hygroskopisches salzsaures Salz gab (Schmp. 144—146°), dieses Salz wurde aus der alkoholischen Lösung durch Verdünnung mit Äther in Form von seidenglänzenden Blättchen erhalten; ferner wurde auch das Chloroplatinat durch Zusatz von

[1]) Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **32**, 508—509; Journ. für prakt. Chem. N. F. **63**, 210—212 [1901].

[2]) Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **32**, 514—518; Journ. für prakt. Chem. N. F. **63**, 225—228 [1901].

Äther in eine alkoholische Lösung in Form von einem braunen Sirup erhalten, welcher bald krystallinisch erstarrte; das Chloroplatinat schmolz bei 152—155° (bei 146° fing es zu sintern an)[1]).

1) 0.1477 g bromwasserstoffsaures Salz: 0.1505 g AgBr; 0.2175 g salzsaures Salz: 0.2216 g AgCl.

2) A) 0.4075 g Benzolsulfamid: 0.4237 g $BaSO_4$; B) 0.1477 g salzsaures Amin; 0.1690 g AgCl; C) α) 0.2132 g Chloroplatinat: 0.068 g Pt; β) 0.1843 g Chloroplatinat: 0.0566 g Pt; γ) 0.0937 g Chloroplatinat: 0.0313 g Pt.

3) 0.1253 g salzsaures Salz: 0.1242 g AgCl.

4) 0.1710 g salzsaures Salz: 0.1485 g AgCl; 0.2815 g Chloroplatinat: 0.0832 g Pt.

$(C_2H_5)(C_3H_7)NOH.HBr$.	Ber. Br 43.48.	Gef. Br 1) 43.36.
$(C_2H_5)(C_3H_7)NOH.HCl$.	» Cl 25.45.	» Cl 1) 25.21, 3) 24.52.
$(C_2H_5)(C_3H_7)NH.HCl$.	» » 28.74.	» » 2) B) 28.31.
$(C_2H_5)(C_3H_7)N.SO_2C_6H_5$.	» S 14.09.	» S 2) A) 14.27.

$[(C_2H_5)(C_3H_7)NH.HCl]_2PtCl_4$ und $[(C_3H_7)(C_5H_{11})NH.HCl]_2PtCl_4$.
Ber. Pt 33.39 und 29.09. Gef. Pt 2) C) α) 31.89, β) 30.71, γ) 33.40; 4) 29.56.

$(C_3H_7)(C_5H_{11})NH.HCl$. Ber. Cl 21.45. Gef. Cl 21.48.

In den neutralen Produkten wurde Nitroäthan gefunden, und nach der schwachen Pseudonitrol-Reaktion zu urteilen, enthielten sie auch ein *sek.*-Nitroparaffin (wahrscheinlich Nitro-(2)-pentan).

Bei der Einwirkung von Propylmagnesiumjodid auf Nitroäthan bilden sich also zwei basische Verbindungen, erstens das β-Äthyl-propylhydroxylamin in überwiegender Menge (welches mit dem von mir früher aus Nitromethan und Zinkäthyl dargestellten Körper identisch war) und zweitens das β-Propyl-*sek.*-amylhydroxylamin, $\begin{matrix} C_3H_7 \\ CH_3.CH.C_3H_7 \end{matrix} > N.OH$; letzteres bildet sich in normaler Weise bei der analogen Reaktion mit Organozinkverbindungen (es wurde von mir früher aus Nitroäthan mittels Zinkpropyl erhalten), während die Bildung der ersten Base, wenigstens in etwas beträchtlicher Menge bei dieser Reaktion bislang nicht beobachtet werden konnte. Im gegebenen Falle findet also die Reaktion in zwei Richtungen statt.

Äthylmagnesiumjodid und Nitropropan.

Zu einer Lösung von Äthylmagnesiumjodid, welche aus 215 g Äthyljodid, 30 g Magnesiumspänen und 215 g Äther dargestellt ist, setzt man tropfenweise 40 g Nitroäthan zu, indem man den Kolben schüttelt und ihn mit Eiswasser kühlt. Dabei wurden dieselben Erscheinungen beob-

[1]) Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **32**, 514—518; Journ. f. prakt. Chem. N. F. **63**, 225—228 [1901]. Der Schmelzpunkt des Chloroplatinats wurde hier um 10° niedriger gefunden, als für das Propyl-*sek.*-amylamin, welches ich früher dargestellt habe.

achtet, wie im vorhergehenden Versuche. Es wurden $11^{1}/_{2}$ l Gas aufgesammelt, welche aus Kohlenwasserstoffen, augenscheinlich aus Äthan und Äthylen ($^{1}/_{23}$ der Gesamtmenge des Gases) bestanden. Nach Ablauf von $2^{1}/_{2}$ Wochen, während deren der Kolben bei Zimmertemperatur aufbewahrt war, wurde sein Inhalt mittels Eiswassers zersetzt und die basischen sowie die neutralen Produkte eingehend untersucht.

Die salzsauren Salze der basischen Verbindungen wurden durch Eindampfen ihrer wäßrigen Lösung in Form eines dicken Sirups (25 g) erhalten, welcher im Exsiccator nicht zu erstarren vermochte.

Die Base wurde aus den Salzen ausgeschieden (17 g), mit KOH getrocknet und nach einigen Fraktionierungen in den folgenden Fraktionen aufgesammelt:

1) bis 145°. 2) 145—150° (5.5 g), 3) 150—155° (2.5 g), 4) 155—165° (1 g) und 5) Rückstand.

Die Fraktionen 2 und 5 wurden eingehend untersucht, wobei es sich zeigte, daß die erstere aus β-Äthylpropylhydroxylamin [1]), während die letzte aus β-Äthyl-*sek.*-amyl-hydroxylamin bestand [2]).

Die Fraktion 2 (spez. Gew. D_0^0:0.8800 und D_0^{20}:0.8629) gab ein ziemlich hygroskopisches salzsaures Salz, das bei 61—63° schmolz (bei 55° ungefähr sinterte es zusammen). Durch Zinn und Salzsäure wurde sie zum Amin reduziert, das ein nicht hygroskopisches salzsaures Salz lieferte: dieses Salz war in Chloroform löslich und krystallisierte in feinen, bei 226—227.5° schmelzenden Nadeln.

Das Amin wurde bei 764 mm Druck fraktioniert und in den folgenden Fraktionen aufgefangen: A) bis 85°, B) 85—87° (Hauptportion), C) 87—92° und D) Rückstand. Alle diese Fraktionen bestanden aus Äthylpropyl-amin. Die Fraktion A gab ein nicht hygroskopisches salzsaures Salz und ein in langen Nadeln krystallisierendes Chloroplatinat; dieses löste sich schwer in kaltem absolutem Alkohol, leicht in warmem und schmolz bei 207—209°. Eben solch ein Chloroplatinat ergab auch nach der Destillation mit Wasserdampf die Fraktion D: sein Schmelzpunkt lag aber niedriger, und zwar bei 188—190°. Die Fraktion B hatte etwas kleineres spez. Gew. (D_0^0:0.7433 und D_0^{20}:0.7254), als ich es oben für das Äthylpropylamin (das aus Nitroäthan und Propylmagnesiumjodid hergestellt war) gefunden hatte.

Die Fraktion C gab ein nicht hygroskopisches salzsaures Salz (Schmp. 222—223.5°, bei 210° fing es zu sintern an).

2) 0.1928 g salzsaures Salz: 0.1968 g AgCl. — 2) C) 0.1481 g salzsaures Amin: 0.1701 g AgCl. — 2) A) 0.2089 g Chloroplatinat: 0.0702 g Pt: 2) D) 0.3107 g Chloroplatinat: 0.1030 g Pt.

---

[1]) Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **32**, 508—509. Journ. f. prakt. Chem. N. F. **63**, 210—212 [1901].

[2]) Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **32**, 482—484. Journ. f. prakt. Chem. N. F. **63**, 204—206 [1901].

$(C_2H_5)(C_3H_7)NOH.HCl$. Ber. Cl 25.45. Gef Cl 2) 25.25.
$(C_2H_5)(C_3H_7)NH.HCl$. » » 28.74. » » 2) C) 28.41.
$[(C_2H_5)(C_3H_7)NH.HCl]_2PtCl_4$.
Ber. Pt 33.39. Gef. Pt 2) A) 33.60, 2) D) 33.15.

Die Fraktion 5 lieferte nach der Destillation mit Wasserdampf ein ziemlich hygroskopisches salzsaures Salz (Schmp. 60—63°, bei 57° sinterte es zusammen); sie wurde mittels Zinn und Salzsäure zum Amin reduziert, das ein nicht hygroskopisches bei 140—142° schmelzendes (und bei 135° sinterndes) salzsaures Salz gab und ein Chloroplatinat, welches durch Zusatz von Äther aus einer alkoholischen Lösung gewonnen wurde: das Chloroplatinat scheidet sich als Sirup aus, der aber bald in Form von feinen, ungefähr 1 cm langen Nadeln krystallisierte, welche bei 102—105° schmelzen.

Das Amin wurde in das Benzolsulfamid verwandelt, welches sich als Äthylamylbenzolsulfamid erwies; es ist in Alkalien unlöslich und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Äther und Alkohol bei 57—58.5°.

0.1962 g Chloroplatinat: 0.0603 g Pt. — 0.0961 g Benzolsulfamid: 0.0894 g $BaSO_4$.

$[(C_2H_5)(C_5H_{11})NH.HCl]_2PtCl_4$. Ber. Pt 30.46. Gef. Pt 30.73.
$(C_2H_5)(C_5H_{11})N.SO_2.C_6H_5$. » S 12.55. » S 12.77.

Die intermediären Fraktionen 3 und 4 enthielten zweifellos ein Gemisch derjenigen Basen, welche in den Fraktionen 2 und 5 vorgefunden wurden; was die Fraktion 1 anbetrifft, so enthielt sie noch einfachere Amine, welche sich bei der Oxydation von β-Dialkylhydroxylamin bilden; jedoch war die Menge dieser Fraktion zu klein, um eine Untersuchung zu gestatten.

Unter den neutralen Produkten konnte Nitropropan gefunden werden und Substanzen (5 g), welche oberhalb 132° siedeten, wahrscheinlich kompliziertere Paraffine, wie z. B. sekundäres Nitropentan (Nitro-3-pentan).

Es bilden sich also bei der Einwirkung von Äthylmagnesiumjodid auf Nitropropan zwei Basen: β-Äthylpropylhydroxylamin, welches mit dem in der vorhergehenden Reaktion erhaltenen Produkte identisch ist, und β-Äthyl-*sek.*-amylhydroxylamin, $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5.CH.C_2H_5 \end{matrix}\!>\!N.OH$, das mit demjenigen, welches ich früher aus Nitropropan mittels Zinkäthyl gewonnen hatte, identisch war. Die Reaktion vollzieht sich hier nach zwei Richtungen; die eine von ihnen ist analog derjenigen, welche bei den Reaktionen mit den Organozinkverbindungen stattfindet; hier spielt sie aber eine untergeordnete Rolle; die andere führt zur Bildung eines Produkts, dessen Bildung bei den Reaktionen mit den Organozinkverbindungen nicht beobachtet werden konnte.

Nachdem nun der Nachweis gelungen war, daß Propylmagnesiumjodid mit Nitroäthan und Äthylmagnesiumjodid mit Nitropropan nach zwei Richtungen reagieren, schien es sonderbar, daß Moureu[1]) bei

[1]) Compt. rend. **132**, 837.

Einwirkung von Äthylmagnesiumjodid auf Nitroäthan die Bildung nur eines Produktes, nämlich des β-Diäthylhydroxylamins beobachtet hatte; ich unternahm infolgedessen eine sorgfältige Untersuchung dieser Reaktion und konnte mich überzeugen, daß auch hier, wie in allen oben beschriebenen Fällen, sich zwei basische Verbindungen bilden, nämlich das β-Diäthylhydroxylamin und das β-Äthyl-*sek.*-butylhydroxylamin.

Äthylmagnesiumjodid und Nitroäthan.

Zu einer ätherischen Lösung von Äthylmagnesiumjodid, die aus 158 g Äthyljodid, 24 g Magnesiumspänen und 320 g Äther dargestellt worden ist, wurden unter Schütteln des Kolbens und Kühlung mit Eiswasser Tropfen für Tropfen 25 g Nitroäthan zugegossen.

Die Flüssigkeit erwärmte sich stark und es entwich ein Gas, welches neben Äthan auch eine kleine Menge Äthylen enthielt. Nach 5-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur hatten sich im Kolben zwei Schichten gebildet: die untere dicke Schicht war dunkel gefärbt und enthielt eine Masse ganz kleiner Kryställchen; die obere Schicht war farblos und stellte eine leicht bewegliche Flüssigkeit dar; die beiden Schichten wurden nun getrennt und mit Eiswasser zerlegt: dabei gab die obere Schicht nur eine leichte Trübung; die ätherische Schicht vom Wasser getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet destillierte gänzlich zwischen 35—37°; im Destillierkolben blieben (ungefähr 1.5 g) oberhalb 40° siedende Produkte; sie enthielten Nitroäthan. Andere Verbindungen wurden hier nicht vorgefunden. Beim Zerlegen der niederen Schicht nebst Niederschlag mit Eiswasser wurde eine schwache Erwärmung sowie Entweichen von Gas und Bildung eines Niederschlags (MgJOH) beobachtet. Das Destillat, welches nach der Wasserdampfdestillation erhalten wurde und aus zwei Schichten — einer ätherischen und einer wäßrigen — bestand, wurde mit Salzsäure angesäuert, und es wurden, wie gewöhnlich, die basischen Verbindungen von den neutralen getrennt.

Die salzsauren Salze der basischen Verbindungen, welche durch Verdunsten ihrer wäßrigen Lösung gewonnen wurden, bildeten einen dicken Sirup (19 g), der im Exsiccator nicht erstarrte. Die aus den Salzen ausgeschiedenen Basen wurden nach dem Trocknen mit Kali der Fraktionierung unterworfen und in folgenden Fraktionen aufgefangen: 1) bis 80°, 2) 80—125°, 3) 125—135° (Hauptportion), 4) 135—142°, 5) 142—150°, 6) 150—155° und 7) Rückstand[1]).

[1]) Um die Mengen der Fraktionen zu bestimmen, habe ich einen zweiten Versuch ausgeführt; aus 384 g $MgJC_2H_5$ in ätherischer Lösung und 60 g (statt der berechneten Menge von 54 g) Nitroäthan, wurden 28.5 g salzsaurer Salze der basischen Verbindungen erhalten; aus ihnen wurden die Basen mittels Kalilauge abgeschieden und mit Wasserdämpfen destilliert; ein Teil von ihnen löste sich in Wasser, während ein anderer Teil (10.7 g) sich in Form von einer Schicht über dem Wasser sammelte; bei der Fraktionierung

Alle Fraktionen hatten einen charakteristischen Geruch und reduzierten Kupferoxyd-, Quecksilber- und Silbersalze.

Die niederen Fraktionen enthielten β-Diäthylhydroxylamin und dessen Zersetzungsprodukte: Diäthylamin und Äthylamin.

Durch Reduzieren der Fraktion 1 mittels Zinn und Salzsäure wurde ein Amin erhalten, dessen Chloroplatinat nach Umkrystallisieren aus Wasser in 3 nach einander folgenden Krystallisationen (a, b, c) aufgesammelt wurde; alle drei Portionen schmolzen bei 213—215°. Aus der Fraktion 2 wurde ein hygroskopisches, salzsaures Salz erhalten, das bei 208—210° schmolz. Die Fraktion 3 gab ein ziemlich hygroskopisches, bei 67—69° schmelzendes, salzsaures Salz: sie wurde mit Zinn und Salzsäure zu einem Amin reduziert, dessen salzsaures Salz bei 225—227° schmolz und in Chloroform löslich war; das aus ihm gewonnene Chloroplatinat schmolz bei 214—216°.

1) Chloroplatinat: a) 0.3779 g Sbst.: 0.1320 g Pt. b) 0.4158 g Sbst.: 0.1477 g Pt. c) 0.0407 g Sbst.: 0.0152 g Pt. — 2) 0.1034 g salzsaures Salz: 0.1334 g AgCl. — 3) 0.0998 g salzsaures Salz: 0.1143 g AgCl. 0.2314 g Chloroplatinat: 0.0807 g Pt.

$[(C_2H_5)_2NH.HCl]_2PtCl_4$ und $(C_2H_5.NH_2HCl)_2PtCl_4$.

Ber. Pt 35.07 und 38.99. Gef. Pt 1) a) 34.93, b) 35.52, c) 37.35, 3) 34.87.

$(C_2H_5)_2NH.HCl$. Ber. Cl 32.42. Gef. Cl 2) 31.91.

$(C_2H_5)_2NOH.HCl$. » » 28.29. » » 3) 28.33.

In den höheren Fraktionen befand sich β-Äthyl-*sek.*-butylhydroxylamin; so gaben die Fraktionen 5, 6 und 7 nach dem Abdestillieren mit den Wasserdämpfen ein ziemlich hygroskopisches salzsaures Salz, welches bei 55—58° schmilzt; aus den Fraktionen 6 und 7 wurde mit Hilfe von Zinn und Salzsäure ein Amin erhalten, dessen salzsaures Salz bei 121—122.5° und 117—119° schmolz, während das aus ihm gewonnene Chloroplatinat bei 99—102° und 118—119° schmolz und sich auf Zusatz von Äther aus der alkoholischen Lösung in Form von einem Sirup ausschied, der sich allmählich in eine krystallinische Masse verwandelte.

5) 0.1407 g salzsaures Salz: 0.1343 g AgCl. — 6) 0.2312 g salzsaures Salz: 0.2198 g AgCl. 0.2678 g Chloroplatinat: 0.0866 g Pt. — 7) 0.1428 g salzsaures Salz: 0.1325 g AgCl. 0.2192 g Chloroplatinat: 0.0699 g Pt.

$(C_2H_5)(C_4H_9)NOH.HCl$.

Ber. Cl 23.13. Gef. Cl 5) 23.61, 6) 23.51, 7) 22.95.

$[(C_2H_5)(C_4H_9)NH.HCl]_2PtCl_4$. Ber. Pt 31.75 Gef. Pt 6) 32.34, 7) 31.89.

---

dieses Oels wurden folgende Portionen erhalten: 1) bis 125° 0.2 g, 2) 125—137° 2.8 g, 3) 137—143° 3 g, 4) 143—150° 1.6 g, 5) 150—158° 1.8 g und 6) der Rückstand (1.2 g). Alle diese Fraktionen waren durch ihre Eigenschaften mit den entsprechenden oder ihnen nahestehenden Fraktionen des oben angegebenen Versuchs vollständig analog.

Unter den neutralen Verbindungen wurde Nitroäthan und Äthylalkohol (8 g) gefunden.

In den Fraktionen 5 und 6 befand sich neben β-Äthyl-*sek.*-butyl-hydroxylamin eine kleine Menge einer an Kohlenstoff ärmeren Base, augenscheinlich β-Diäthylhydroxylamin.

Die nicht untersuchte mittlere 4te Fraktion enthielt zweifellos ein Gemisch dieser beiden Basen.

In den neutralen Produkten wurden Nitroäthan und Äthylalkohol gefunden.

Bei der Reaktion von Äthylmagnesiumjodid mit Nitroäthan bilden sich folglich zwei basische Verbindungen, nämlich β-Diäthylhydroxylamin[1]) und β-Äthyl-*sek.*-butylhydroxylamin von der Formel:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3.CH.C_2H_5 \end{matrix} > NOH$$ [2]).

Die Angaben von Moureu, daß bei der Reaktion von Äthylmagnesiumjodid, sei es mit dem Salpetrigsäureester oder mit Nitroäthan, sich einzig und allein dasselbe Produkt, nämlich β-Diäthylhydroxylamin bildet, ist unrichtig, was die Reaktion mit Nitroäthan anbetrifft; β-Diäthylhydroxylamin stellt im letzten Falle nur die eine der basischen Verbindungen, denn hier wie in den anderen höher beschriebenen analogen Reaktionen, bilden sich zwei basische Produkte: das β-Diäthylhydroxylamin, dessen Bildung bei der analogen Reaktion mit den Organozinkverbindungen nicht stattfindet, und das β-Äthyl-*sek.*-butylhydroxylamin, welches mit dem aus Nitroäthan mittels Zinkäthyl oder Äthylzinkjodid erhaltenen identisch ist.

Es hat sich also gezeigt, daß die Alkylmagnesiumjodide mit den Salpetrigsäureestern genau so reagieren wie die Organozinkverbindungen; in beiden Fällen bildet sich ein Dialkylhydroxylamin, welches zwei gleiche, aus der organometallischen Verbindung stammende Alkyle enthält. Bei den Nitroparaffinen dagegen verläuft die Reaktion nur teilweise analog der Reaktion mit den Organozinkverbindungen, d. h. unter Bildung eines β-Dialkylhydroxylamins, welches zwei verschiedene Alkyle enthält: das eine von ihnen ist das Alkyl der organometallischen Verbindung, das andere dagegen ist ein komplizierteres Alkyl — derart entstanden, daß in der Alkylgruppe des Nitroparaffins ein mit dem Stickstoff am gleichen Kohlenstoff gebundenes Wasserstoffatom durch ein Alkyl der organometallischen Verbindung ersetzt wird. Teilweise geht aber die Richtung nach einer

---

[1]) Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **32**, 428—441; Journ. für prakt. Chem. N.-F. **63**, 100—105 [1901].

[2]) Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **32**, 464—480; Journ. für prakt. Chem. **63**, 196—202 [1901].

anderen Richtung und führt zur Bildung eines β-Dialkylhydroxylamins, welches zwei gleiche oder zwei verschiedene Alkyle enthält; das eine von ihnen ist das Alkyl des Nitroparaffins, das andere das Alkyl der organometallischen Verbindung; die letztere Richtung der Reaktion gewinnt übrigens über die erste die Oberhand.

430. Adolf Baeyer: Dibenzalaceton und Triphenylmethan.

[IX.[1]) Mitteilung a. d. Chem. Laborat. d. Akad. d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 27. Juni 1907.)

Im Jahre 1902 habe ich im Verein mit Villiger[2]) die Ansicht ausgesprochen, daß die von Norris und Sanders entdeckten und von Kehrmann[3]) weiter untersuchten gefärbten Verbindungen des Triphenylcarbinols Salze des unter Umständen als Metallatom fungierenden Triphenylmethyls sind und habe die basische Valenz des Kohlenstoffatoms als Carboniumvalenz bezeichnet. Ich nahm an, daß die Bildung der gefärbten Salze ohne chinoide Umlagerung erfolgt, und nannte diese Erscheinung später Halochromie.

Gomberg schloß sich zuerst diesen Anschauungen vollständig an, und sagte in der Zusammenfassung einer Arbeit[4]) (Absatz 4): »Das Triphenylcarbinol ist basisch. Es ist farblos, gibt aber mit konzentrierten Säuren Salze, die sich in den Säuren unter Entstehung des gelben Triphenylmethylions lösen.« Neuerdings hat Gomberg[5]) diese Ansicht aber wieder verlassen und ist zu der von Kehrmann gemachten Annahme zurückgekehrt, daß die Färbung der Derivate des Triphenylcarbinols auf einer chinoiden Umlagerung beruht.

Ja, er hat sich sogar von dieser seiner neuen Überzeugung so weit hinreißen lassen, daß er S. 1874 sagt: »Die Hunderte und Tausende von aromatischen Verbindungen, welche sich beim Zufügen von Schwefelsäure oder Metallhalogeniden zu ihren Lösungen in indifferenten Stoffen färben, tun dies infolge ihrer Tautomerisation zu einer chinoiden Konfiguration.«

Meine Arbeiten auf diesem Gebiete, welche zum Teil den Zweck verfolgen, einer übermäßigen Anwendung der Theorie von der chinoiden Umlagerung entgegenzutreten, haben mich genötigt, die neuen Ansichten Gombergs einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen,

---

[1]) Die acht ersten Mitteilungen: Diese Berichte **35**, 1189, 3013 [1902]; **36**, 2774 [1903]; **37**, 597, 2808, 3191 [1904]; **38**, 569, 1156 [1905].

[2]) Diese Berichte **35**, 1196 [1902]. [3]) Diese Berichte **34**, 3815 [1901].

[4]) Diese Berichte **35**, 2406 [1902]. [5]) Diese Berichte **40**, 1847 [1907].

welche Hr. Aickelin auf meine Veranlassung ausgeführt hat. Das Resultat ist ein vernichtendes für die von Gomberg vertretene Ansicht, woraus folgt, daß auch alle von ihm daraus gezogenen Schlußfolgerungen unrichtig sind.

Gomberg hätte sich eine große Mühe sparen können, wenn er folgende Überlegung angestellt hätte. Nach seiner Ansicht sind die gefärbten Doppelverbindungen des Triphenylcarbinolchlorids mit Zinn- oder Eisenchlorid chinoider Natur. Formuliert man nun das Bromid des Tri-*p*-chlortriphenylcarbinols und das Chlorid des Tri-*p*-bromtriphenylcarbinols nach der chinoiden Theorie, so ergibt sich, daß der chinoide Teil der beiden Substanzen identisch ist.

$$C \begin{cases} C_6H_4Cl \\ C_6H_4Cl \\ C_6H_4 < {}^{Cl}_{Br} \end{cases} + FeCl_3 \qquad C \begin{cases} C_6H_4Br \\ C_6H_4Br \\ C_6H_4 < {}^{Cl}_{Br} \end{cases} + FeCl_3.$$

Wenn man nun diese Doppelsalze mit Wasser zersetzt, so bildet sich in beiden Fällen ein Carbinol zurück, und es müßte nach der Gombergschen Anschauungsweise auch in beiden Fällen eine gleiche Menge Chlor oder eine gleiche Menge Brom austreten, da der Umstand, daß die bei der Rückbildung des Carbinols nicht beteiligten Phenylgruppen in dem einen Falle Chlor und in dem anderen Brom enthalten, doch nicht wohl von erheblichem Einfluß auf das Verhalten der chinoiden Gruppe sein kann. Der Versuch hat nun gelehrt, daß das Bromid des Trichlorderivats ausschließlich Brom, das Chlorid des Tribromderivats dagegen ausschließlich Chlor austreten läßt, und damit ist bewiesen, daß diese gefärbten Doppelsalze nicht chinoid sind.

Da es sich hier um die Zulässigkeit der von mir aufgestellten Lehre von der Halochromie handelt, lohnt es sich der Mühe, alle Einwendungen zu diskutieren, welche man gegen die obige Schlußfolgerung machen könnte. Es sind dies — so weit ich sehe — folgende;

1. Stieglitz hat behauptet, das Chlor sei in den gefärbten Doppelsalzen der Trichlorverbindung dreiwertig, woraus folgen würde, daß das Brom sich an das Chlor anlagern müßte. Bei der Rückbildung des Carbinols könnte dann natürlich nur Brom austreten.

2. Aus der schönen Entdeckung von F. Straus[1]), daß Silberoxyd aus dem Chlorid des Dibenzalacetons nur ein Chloratom herausnimmt, könnte man den Schluß ziehen, daß bei der Bildung der chinoiden Gruppe das wandernde Halogenatom eine andere Funktion versieht als das stabile.

---

[1]) Diese Berichte **40**, 2689 [1907].

3. Man könnte die Annahme machen, daß das wandernde Halogenatom mit dem Eisenchlorid in fester Verbindung bleibt, und demzufolge auch mit dem Eisenchlorid wieder austritt.

Diese Einwendungen halte ich aus folgenden Gründen nicht für stichhaltig.

ad 1. Da sich die Doppelsalze des Triphenylcarbinolchlorids genau so wie die der halogenierten Derivate verhalten, so müßte man in ersteren einen dreiwertigen Wasserstoff, eine »Hydroniumverbindung«, annehmen, wozu man sich wohl nicht so leicht entschließen wird.

ad 2. Die Annahme, daß die beiden Chloratome im Chlorid des Dibenzalacetons von einander verschieden sind, ist ebensowenig begründet, wie die, daß die beiden Chloratome im Phosgen deshalb verschieden sind, weil Alkohol nur das eine herausnimmt. Hierbei ist natürlich vorausgesetzt, daß das Chlorid des Dibenzalacetons die Zusammensetzung hat, welche man ihm jetzt zuschreibt.

ad 3) Wenn der dritte Einwand richtig wäre, müßte es zwei isomere Verbindungen von folgender Form geben:

$$(C_6H_5)_2 : C\begin{matrix} \diagup Cl.FeCl_3 \\ \diagdown Br \end{matrix} \qquad (C_6H_5)_2 : C\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Br.FeCl_3 \end{matrix}.$$

Dies halte ich für im höchsten Grade unwahrscheinlich.

Da ferner noch das intensiv gefärbte Doppelsalz des Tri-*p*-jodtriphenylcarbinolchlorids mit Eisenchlorid bei der Zersetzung mit Wasser auch nicht die geringste Spur von Jod ausscheidet, kann die Frage nach der Natur der gefärbten Doppelsalze des Triphenylcarbinolchlorids wohl als erledigt betrachtet werden. Dieselben sind halochrome Salze des Triphenylcarbinols und keine chinoiden Verbindungen.

Es bleibt nun nur noch übrig zu untersuchen, weshalb Gomberg bei seinen Versuchen den Austritt von Ringhalogen beobachtet hat. Die Antwort darauf ist nicht schwer zu geben.

Zunächst hat er meine Beobachtung, daß die krystallisierten Sulfate von intensiver Färbung auch bei langdauernder Einwirkung von Silbersalzen keine Spur von Halogen abgeben, vollständig bestätigt, schreibt diesen Umstand aber einer negativ katalytischen Einwirkung der Schwefelsäure zu. Er schließt dies daraus, daß bei Gegenwart von wenig Schwefelsäure, z. B. bei der Einwirkung von Silbersulfat auf ein halogeniertes Triphenylcarbinolchlorid, Ringhalogen herausgenommen wird, während bei Anwendung größerer Schwefelsäuremengen dies unterbleibt. Gomberg selbst gibt nun ein Mittel an die Hand, um zu zeigen, was es mit der vermeintlichen negativen Katalyse für eine Bewandtnis hat. S. 1853 sagt er nämlich folgendes: »Die Isolierung dieser Verbindungen (Produkte der Einwirkung von Silbersulfat auf die Carbinolchloride) in reinem Zustande wollte jedoch bis-

her nicht gelingen. Die Hydrolyse des aus dem Mono-*p*-bromtriphenylchlorid erhaltenen roten Sulfats ergab eine gelbe krystallinische Substanz von ausgesprochenem Chinongeruch, in welcher wahrscheinlich das Diphenylchinomethan vorliegt.«

Nun ist aber dieses Diphenylchinomethan (Fuchson) gänzlich geruchlos, und Gomberg hat daher offenbar gewöhnliches Chinon unter den Händen gehabt, woraus folgt, daß bei dem wochenlangen Schütteln der Carbinolchloride mit Silbersulfat eine vollständige Zertrümmerung des Moleküls stattfindet. Das was Gomberg als negativ katalysierende Eigenschaft der Schwefelsäure bezeichnet, ist der Umstand, daß das Triphenylcarbinol nur Sulfate in Form der sauren Salze bildet; hat er doch selbst S. 1855 nachgewiesen, daß auch bei Gegenwart von überschüssigem Carbinol saure Sulfate entstehen. Reicht die Menge der Schwefelsäure aus, um diese sauren Sulfate zu bilden, so bleibt das Ringhalogen unverändert; ist weniger Schwefelsäure vorhanden, so wirkt das Silbersulfat zertrümmernd auf das Molekül ein und nimmt dabei natürlich auch das Ringhalogen heraus.

Während diese Versuchsreihe demnach als mißglückt betrachtet werden muß, verdienen seine Untersuchungen über die Einwirkung von Chlorsilber auf die Chloride der halogenierten Triphenylcarbinole Beachtung. Er hat gefunden, S. 1862, daß Chlorsilber auf eine Lösung von dem Tri-*p*-bromtriphenylchlorid in Schwefeldioxyd bei ein- bis zweiwöchentlichem Schütteln und bei 50° Temperatur derart einwirkt, daß ein im Ring befindliches Brom nach dem andern durch Chlor ersetzt wird, und war imstande, dies durch Identifizierung der erhaltenen gechlorten Carbinole nachzuweisen. Dieses Ergebnis ist gewiß interessant, es beweist aber keineswegs das, was der Verfasser beweisen wollte, nämlich, daß die Entstehung gefärbter Verbindungen aus dem Triphenylcarbinol immer mit einer chinoiden Umlagerung verknüpft sein muß, sondern nur, daß die in der Parastellung halogenierten Triphenylcarbinolchloride einer chinoiden Umlagerung fähig sind. Dies habe ich aber schon vor 2 Jahren[1]) experimentell nachgewiesen. Es heißt dort: »Obgleich unter diesen Umständen (Einwirkung des gechlorten Sulfats auf Silbersalze) keine chinoide Umlagerung trotz der Farberscheinungen zu konstatieren ist, tritt dieselbe doch bei höherer Temperatur anderen Reagenzien gegenüber zutage. So färbt sich die Substanz beim Erhitzen mit Bernsteinsäure orange und wird alkalilöslich und zwar mit violetter Farbe, so daß hier also offenbar eine Aurinbildung stattfindet (dies ist inzwischen durch das Spektroskop nachgewiesen worden). Die Reaktion scheint indessen

[1]) Diese Berichte **38**, 586 [1905].

nicht glatt zu verlaufen und wurde nicht weiter verfolgt, weil die entsprechende Reaktion mit Anilin sehr leicht vor sich geht (schon auf dem Wasserbade) und zu dem äußerst charakteristischen, krystallisierten Pikrat des Triphenylrosanilins führt. Da Anilin auf Chlorbenzol ohne Wirkung ist, erklärt sich diese Reaktion nur durch die dreifache Wiederholung einer chinoiden Umlagerung.«

Der Versuch von Gomberg ist daher nichts anderes als ein Analogon der Bildung von Anilinblau aus dem Trichlortriphenylcarbinol und beweist nur, daß zwischen dem Tribromtriphenychlorid und Chlorsilber in Schwefeldioxydlösung und bei 50° Temperatur derselbe Vorgang in 1—2 Wochen abläuft, der bei Anwendung von Anilin auf dem Wasserbade nur wenige Minuten in Anspruch nimmt.

Schließlich möchte ich das Resultat der weiter unten folgenden Untersuchung des Hrn. Aickelin so zummenfassen: Die Färbung der Doppelsalze der in der Parastellung halogenierten Triphenylcarbinolchloride rührt nicht von einer chinoiden Umlagerung her, sondern beruht auf Halochromie. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß dies auch für das nicht substituierte Triphenylcarbinolchlorid zutrifft, sowie auch für die Sulfate des Triphenylcarbinols und seiner halogenhaltigen Derivate. Da die Färbung der Verbindungen der Auringruppe, sowie die der entsprechenden Glieder der Fuchsingruppe ebenso unzweifelhaft auf einer chinoiden Umlagerung beruht, gibt es also in der Triphenylcarbinolreihe zwei verschiedene Ursachen der Färbung, die Halochromie und die chinoide Umlagerung. Was die Phthaleine betrifft, so habe ich in einer demnächst in Liebigs Annalen erscheinenden Abhandlung experimentell nachgewiesen, daß der in denselben enthaltene Lactonring an dem Zustandekommen der Färbung nicht beteiligt ist, so daß für die Phthaleine dasselbe gilt, was für die Derivate des Triphenylcarbinols nachgewiesen ist.

Experimentelles.

Halogenhaltige Doppelsalze vom Typus des Doppelsalzes von Ferrichlorid mit Triphenylcarbinolchlorid.

(Bearbeitet von Hans Aickelin.)

Die zu diesen Versuchen dienenden, in der Parastellung dreifach halogenierten Triphenylcarbinole wurden folgendermaßen dargestellt:

1. Tri-*p*-chlortriphenylcarbinol nach der Vorschrift von Baeyer, diese Berichte **38**, 569 [1905], nach der Grignardschen Methode.

2. Tri-*p*-bromtriphenylcarbinol nach der Vorschrift von Gomberg, diese Berichte **39**, 3283 [1606], mit folgender Abweichung:

Das Produkt der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Brombenzol und Tetrachlorkohlenstoff wurde in einem Teil Benzol in der

Wärme gelöst und mit einer Mischung von 2 Teilen Dimethylsulfat und der für die Bildung des sauren Sulfats berechneten Menge konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Sulfat krystallisiert aus. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit einem Gemisch von Benzol und Dimethylsulfat, dann mit Benzol und zuletzt mit Ligroin wurde das Sulfat mit verdünnter Natronlauge zersetzt und aus Ligroin mehrmals umkrystallisiert. So wurde die Substanz in farblosen, langen Nadeln von dem von Gomberg angegebenen Schmp. 131° erhalten.

3. Zu den mit Trijodtriphenylcarbinol angestellten Versuchen diente ein früher dargestelltes Präparat.

Die von diesen Carbinolen abgeleiteten Chloride und Bromide wurden durch ½-stündiges Erwärmen der Carbinole mit Acetylchlorid oder -bromid dargestellt.

1. Tri-*p*-chlortriphenylcarbinolbromid. Diese Verbindung, welche noch nicht beschrieben ist, wurde folgendermaßen dargestellt: 1 Teil Carbinol wurde mit 10 Teilen Acetylbromid ½ Stunde gekocht, dann das Acetylbromid abdestilliert und die letzten Reste über Natronkalk im Vakuum entfernt. Der krystallinische, etwas braun gefärbte Rückstand wurde aus Ligroin unter Zusatz von wenig Tierkohle umkrystallisiert. Farblose, lange Nadeln, Schmp. 148°.

0.2304 g Sbst.: 0.4512 g CO_2, 0.0613 g H_2O.

$C_{19}H_{12}Cl_3Br$. Ber. C 53.47, H 2.84.
Gef. » 53.36, » 2.97.

Die Bestimmung des labilen Broms erfolgte durch Zersetzen der in Aceton gelösten Substanz mit verdünnter Natronlauge (Analyse I), bezw. mit heißem Wasser (Analyse II). Vom ölig ausgeschiedenen Carbinol wurde abfiltriert, das Brom in bekannter Weise gefällt und das Silberbromid zum Schluß zur Entfernung des mitgerissenen Carbinols mit Alkohol-Äther gewaschen.

I. 0.2490 g Sbst.: 0.1086 g AgBr. — II. 0.2620 g Sbst.: 0.1139 g AgBr.

$C_{19}H_{12}Cl_3Br$. Ber. Br 18.75. Gef. Br I. 18.56, II. 18.50.

2. Tri-*p*-bromtriphenylcarbinolchlorid nach Gombergs Vorschrift, Schmp. 153°.

3. Tri-*p*-jodtriphenylcarbinolchlorid nach der Vorschrift von Baeyer, Schmp. 180°.

Die Eisendoppelsalze

wurden in der Weise dargestellt, daß das Carbinolchlorid bezw. -bromid in wenig Chloroform in der Wärme gelöst und mit einer heißen konzentrierten Lösung der berechneten Menge Eisenchlorid in Eisessig versetzt wurde. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und mit Chloroform in Ligroin gewaschen.

Tri-*p*-bromtriphenylcarbinolchlorid-Ferrichlorid.

Ziegelrotes Krystallpulver; unter dem Mikroskop braun durchsichtige, zu Büscheln verwachsene, kurze Prismen, Schmp. 237°.

0.2020 g Sbst.: 0.2500 g CO_2, 0.0352 g H_2O. — 0.2327 g Sbst.: 0.0282 g Fe_2O_3.

$C_{19}H_{12}Be_3Cl, FeCl_3$. Ber. C 33.64, H 1.78, Fe 8.25.
Gef. » 33.75, » 1.94, » 8.47.

Bestimmung des labilen Chlors:

1. Das Doppelsalz wurde in Aceton gelöst, mit verdünnter Natronlauge in der Wärme zersetzt, vom $Fe(OH)_3$ und dem ölig abgeschiedenen Carbinol abfiltriert und im Filtrat das Chlor auf die gewöhnliche Art bestimmt. Zur Entfernung von etwas mitgerissenem Carbinol wurden die Silberniederschläge zum Schluß stets mit Alkohol-Äther gewaschen.

2. Das Doppelsalz wurde in Aceton gelöst, mit Wasser in der Kälte zersetzt, vom Carbinol abfiltriert, im Filtrat das Eisen mit Ammoniak gefällt und im Filtrat davon das Chlor bestimmt.

I. 0.2167 g Sbst.: 0.1831 g AgCl. — II. 0.2327 g Sbst.: 0.1980 g AgCl.
$C_{19}H_{12}Br_3Cl, FeCl_3$. Ber. labiles Cl 20.93. Gef. labiles Cl I. 20.89, II. 21.04.

Das Chlorsilber von Versuch 2 wurde 3/4 Stunden lang im Chlorstrom erhitzt und erfuhr dabei keine Gewichtsabnahme, war also frei von Bromsilber. Ebenso war die qualitative Prüfung auf Brom einer nach Versuch 2 hergestellten, zur völligen Entfernung des Carbinols ausgeätherten Lösung von negativem Ergebnis.

Es wurde also kein Ringhalogen abgespalten.

Tri-*p*-chlortriphenylbromid-Ferrichlorid.

Braune, bläulichgrün schimmernde Blättchen, Schmp. 217°.

0.1743 g Sbst.: 0.2476 g CO_2, 0.0330 g H_2O. — 0.2084 g Sbst.: 0.0286 g Fe_2O_3.

$C_{19}H_{12}Cl_3Br, FeCl_3$. Ber. C 38.72, H 2.05, Fe 9.49.
Gef. » 38.68, » 2.12, » 9.60.

Bestimmung des labilen Halogens (1 Br und 3 Cl).

1. Die Analyse wurde in der beim Tribromtriphenylcarbinolchlorid-Eisenchloriddoppelsalz unter 2. angegebenen Weise ausgeführt; das Gemisch von Chlor- und Bromsilber wurde durch Erhitzen im Chlorstrom in Bromsilber umgewandelt.

2. und 3. Die Behandlung war dieselbe wie bei Analyse 1 des oben beschriebenen Doppelsalzes.

I. 0.2084 g Sbst.: 0.02182 g AgCl + AgBr, diese 0.2027 g AgCl. — II. 0.3122 g Sbst.: 0.3274 g AgCl + AgBr, diese 0.3037 g AgCl. — III. 0.3322 g Sbst.: 0.3483 g AgCl + AgBr, diese 0.3227 g AgCl.

$C_{19}H_{12}Cl_3Br, FeCl_3$.	Ber. labiles Cl		18.06.
	Gef. »	»	I. 18.14, II. 18.00, III. 17.89.
	Ber. »	Br	13.58.
	Gef. »	»	I. 13.36, II. 13.34, III. 13.84.

Daß in diesem Falle nur Brom aus dem Carbinolbromid abgespalten wurde, ergibt sich auch aus einem Vergleich der berechneten und der gefundenen Menge AgCl + AgBr.

AgCl + AgBr.		I.	II.	III.
	Ber.	0.2188 g	0.3278 g	0.3488 g
	Gef.	0.2182 »	0.3274 »	0.3483 »

Es wurde also kein Ringhalogen abgespalten.

Tri-*p*-jodtriphenylcarbinolchlorid-Ferrichlorid.

Krystalle von olivgrüner Oberflächenfarbe, die beim Zerreiben ein rotes Pulver liefern. Der Nachweis, daß kein Ringhalogen abgespalten wird, konnte hier auf qualitativem Weg erfolgen.

Das Doppelsalz wurde in Aceton gelöst, mit Natronlauge zersetzt und die vom Carbinol und Eisenhydroxyd abfiltrierte Lösung nach dem Ausäthern auf Jod geprüft. Es war nicht die geringste Spur nachzuweisen.

Es wurde also kein Ringhalogen abgespalten.

Tri-*p*-chlortriphenylcarbinolbromid-Ferribromid.

Um zu zeigen, daß geringe Modifikationen das Ergebnis der Untersuchung in keiner Weise beeinflussen, wurde noch dieses Doppelsalz analysiert. Bei seiner Darstellung sind möglichst konzentrierte Lösungen zu verwenden. Es bildet im durchfallenden Licht braune, im reflektierten grüne, fast rechtwinklige Prismen oder Tafeln. Schmp. 216°.

0.2283 g Sbst.: 0.2618 g CO_2, 0.0375 g H_2O. — 0.2376 g Sbst.: 0.0260 g Fe_2O_3.

$C_{19}H_{12}Cl_3Br, FeBr_3$.	Ber.	C 31.57, H 1.67, Fe 7.74.
	Gef.	» 31.26, » 1.84, » 7.65.

Bestimmung des labilen Broms. Das Doppelsalz wurde in Aceton gelöst, mit Wasser in der Wärme zersetzt, vom Carbinol abfiltriert, im Filtrat das Eisen mit Ammoniak gefällt und im Filtrat davon das Brom bestimmt.

0.2376 g Sbst.: 0.2455 g AgBr.

$C_{19}H_{12}Cl_3Br, FeBr_3$. Ber. labiles Br 44.29. Gef. labiles Br 43.97.

Eine Prüfung des ausgefällten Bromsilbers auf Chlor fiel negativ aus.

Es wurde also auch hier kein Ringhalogen abgespalten.

431. R. F. Weinland und Theodor Schumann: Über Monochlorochromsulfat, $\left[Cr\begin{smallmatrix}Cl\\5H_2O\end{smallmatrix}\right]SO_4.3H_2O$.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 25. Juni 1907.)

In Gemeinschaft mit R. Krebs hatte der eine von uns ein grünes und ein violettes Chromchloridsulfat der Zusammensetzung $CrClSO_4.8H_2O$ beobachtet[1]). Das grüne Salz war aus einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung des grünen Chromchloridhexahydrats erhalten worden, das violette durch Zusatz von Schwefelsäure zu einer Lösung des dem grünen Chromchlorid isomeren violetten.

Zur Darstellung des grünen Chromchloridsulfats wurde zu einer konzentrierten Lösung von grünem Chromchloridhydrat (1 Mol.) Schwefelsäure (1 Mol. mit 2 Mol. Wasser verdünnt) hinzugesetzt. Diese Flüssigkeit ließ man über Schwefelsäure bei $+10^0$ verdunsten. Es entwich etwas Salzsäure und nach einigen Tagen schied sich das Salz in blaßgrünen, feinen, flachen, zu Büscheln vereinigten Nädelchen aus. Bei dieser Darstellungsmethode des Salzes wurde die Schwefelsäure zu der Chromchloridlösung sogleich nach ihrer Bereitung hinzugefügt und das Salz schied sich erst nach Verlauf einiger Tage aus.

Wir haben nun gefunden, daß, wenn die Chromchloridlösung bestimmte Zeit gestanden hat, bei Zusatz von Schwefelsäure sogleich ein grünes Chloridsulfat derselben Zusammensetzung, $CrClSO_4.8H_2O$, in plattenförmigen Krystallen sich ausscheidet. In diesem Salze ist das Chlor komplex gebunden, es befindet sich nach der Formulierung von Werner innerhalb der Koordinationssphäre. In schwach salpetersaurer Lösung wird das Chlor durch Silbernitrat nicht sogleich gefällt. Dagegen befindet sich die Schwefelsäure außerhalb der Koordinationssphäre, sie wird durch Bariumchlorid in neutraler und angesäuerter Lösung sofort niedergeschlagen. Leitet man in eine 20-prozentige Lösung des Salzes unter Abkühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung ein, so wird weder grünes Dichlorochromchlorid, noch violettes Chromchloridhydrat ausgeschieden. Wäre das Salz polymer und wäre in ihm die Base des violetten Chlorids enthalten, so müßte nach den Untersuchungen von Bjerrum[2]) unter diesen Umständen violettes Chlorid ausfallen. Für das grüne Dichlorochromchlorid haben wir nachgewiesen, daß es aus einer 10-prozentigen Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas gefällt wird. Hiernach kann in dem Salz

---

[1]) Ztschr. f. anorgan. Chem. **48**, 251 [1906].

[2]) Diese Berichte **39**, 1597 [1906].

auch Dichlorobase nicht enthalten sein. Es muß daher als Sulfat der Monochlorochrombase

$$\left[Cr\begin{matrix}Cl\\5\,H_2O\end{matrix}\right]\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \text{ angesehen werden: } \left[Cr\begin{matrix}Cl\\5\,H_2O\end{matrix}\right]SO_4.3\,H_2O.$$

Die drei getrennt geschriebenen Wassermoleküle verliert das Salz im Vakuum über Schwefelsäure. Hierdurch ist auf präparativem Wege bewiesen, daß die von Recoura erstmals beobachtete Umwandlung des grünen Chromchloridhydrats in das violette über Monochlorochromchlorid verläuft.

$$\left[Cr\begin{matrix}Cl_2\\4\,H_2O\end{matrix}\right]Cl \longrightarrow \left[Cr\begin{matrix}Cl\\5\,H_2O\end{matrix}\right]Cl_2 \longrightarrow \left[Cr\,6\,H_2O\right]Cl_3.$$

Dichlorochromchlorid (grünes Chromchlorid-hexahydrat). — Monochlorochromchlorid — Viol. Chromchlorid-hexahydrat.

Daß in einer gekochten Lösung von grünem Chromchloridhydrat Monochlorochromchlorid sich befindet, hatte N. Bjerrum[1]) so nachgewiesen, daß er zunächst durch Einleiten von Chlorwasserstoffsäure das gebildete violette Chlorid ausfällte und hierauf durch Eingießen der Lösung in salzsauren Äther das Monochlorochromchlorid zur Abscheidung brachte. Dieses Salz ist aber nach seinen Angaben sehr zersetzlich, so daß es schwer ist, mit ihm zu experimentieren[2]). Den schrittweisen Übergang des Dichlorochromchlorids über Monochlorochromchlorid in violettes Chlorid hatte zuerst Pfeiffer vermutet. Sodann hatte ihn A. B. Lamb[3]) aus Leitfähigkeitsmessungen geschlossen. Ganz neuerdings hat N. Bjerrum[4]) auf physikalisch-chemischem Wege die Bildung des Monochlorochromchlorids als Zwischenglied durch genaues Studium der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit gefunden.

Die in grünen Chromchloridlösungen nach bestimmten Zeiten vorhandenen Mengen violetten Chlorids hat J. Olie jr.[5]) für verschiedene Konzentrationen bei verschiedener Temperatur bestimmt. Beispielsweise befindet sich nach seiner Kurve in einer Lösung von 49.74 % bei 25° nach 1½ Tagen eine annähernd gleiche Anzahl Moleküle

---

[1]) Diese Berichte **39**, 1599 [1906].

[2]) Die Mitteilung der experimentellen Daten über dieses Salz, die Bjerrum in jener Abhandlung (vom April 1906) auf später in Aussicht gestellt hat, ist bis jetzt nicht erschienen.

[3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **28**, 1710 [1906].

[4]) Ztschr. f. physikal. Chem. **59**, 336 [1907].

[5]) J. Olie bestimmte das, indem er feststellte, wieviel der vorhandenen Chloratome in salpetersaurer Lösung durch Silbernitrat gefällt werden. Ztschr. für anorgan. Chem. **51**, 29 [1906].

grünen und violetten Chlorids. Je ein Molekül grünes und violettes Chlorid enthalten vier ionisierte Chloratome,

$$\left[Cr\,{}^{Cl_2}_{4\,H_2O}\right]Cl + \left[Cr\,6\,H_2O\right]Cl_3,$$

d. h. auf ein Atom Chrom kommen zwei Atome ionisiertes und ein Atom komplex gebundenes Chlor. Dies entspricht durchaus dem Monochlorochromchlorid. Daß die Lösung in diesem Stadium grünes und violettes Chromchloridhydrat nur in ganz geringer Menge enthalten kann, geht daraus hervor, daß beim Einleiten von Salzsäuregas unter Abkühlung weder grünes noch violettes Chromchloridhydrat gefällt werden, sondern daß bei sehr hoher Konzentration und langem Einleiten ein grünes nadliges Salz (Monochlorochromchlorid?) sich abscheidet, das wir wegen seiner großen Hygroskopizität und leichten Zersetzlichkeit bis jetzt nicht zu isolieren vermochten. Leitet man dagegen Salzsäuregas in eine frisch bereitete Lösung von grünem und violettem Chromchloridhydrat, so scheiden sich beide Salze unverändert wieder aus. Erwärmt man die Lösung des grünen Dichlorochromchlorids, so wird der Punkt, bei dem im wesentlichen Monochlorochromchlorid vorhanden ist, viel schneller erreicht. Man braucht eine 50-prozentige Lösung nur einmal zum Sieden zu erhitzen, abzukühlen, dann Schwefelsäure zuzusetzen, um sogleich eine reichliche Abscheidung des Monochlorochromsulfats zu erhalten.

Unsere Untersuchungen über die Identität des auf die angegebene Weise erhaltenen plattigen Salzes mit dem früher von Weinland und Krebs hergestellten nadligen ist noch nicht abgeschlossen; die bis jetzt angestellten Versuche machen die Identität wahrscheinlich.

Fügt man zu der einen Tag alten 50-prozentigen Lösung des grünen Dichlorochromchlorids, welche, wie oben ausgeführt, im wesentlichen Monochlorochromchlorid enthält, die berechnete Menge Benzolsulfonsäure oder Phenolsulfonsäure, so erhält man deren Salze von der Monochlorobase; diese enthalten wie das Sulfat 8 Moleküle Wasser:

$$Cr\,Cl(C_6H_5SO_3)_2\,.\,8\,H_2O.$$

Läßt man die Lösung des Dichlorochromchlorids länger als 24 Stunden stehen, so ist das zunächst entstandene Monochlorochromchlorid teilweise in violettes Chromchloridhydrat übergegangen und man erhält jetzt durch Einleiten von Salzsäuregas eine Abscheidung des letzteren Salzes. Fügt man zu dieser Lösung Schwefelsäure, so scheiden sich Chloridsulfate aus, denen gleichzeitig Monochlorobase und Hexaquobase zu Grunde liegen. Mit ihrer Untersuchung sind wir noch nicht beschäftigt.

Experimenteller Teil.

1. Monochlorochromsulfat, $\left[Cr{Cl \atop 5\,H_2O}\right]SO_4.3\,H_2O$.

Man löst 26.6 g Dichlorochromchlorid in ebensoviel Wasser, läßt 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und fügt dann 10 g konzentrierte Schwefelsäure, die vorher mit 4 g Wasser verdünnt wurde, hinzu. Die Abscheidung des Salzes erfolgt bald. Es bildet hellgrüne, zuweilen schief abgeschnittene Tafeln, welche nach freundlicher Mitteilung von Hrn. Prof. Dr. Plieninger das Licht gerade auslöschen.

a) 0.2446 g Salz verbrauchten zur Chrombestimmung[1]) 22.7 ccm $^1/_{10}$-*n*. Thiosulfatlösung. — 0.2219 g Sbst.: 0.0964 g AgCl. — 0.2837 g Sbst.: 0.2022 g $BaSO_4$.

b) 0.3451 g Salz verbrauchten 31.3 ccm $^1/_{10}$-*n*. Thiosulfatlösung. — 0.3506 g Sbst.: 0.1528 g. — 0.2663 g Sbst.: 0.1879 g $BaSO_4$.

$CrClSO_4.8\,H_2O$.	Ber.	Cr 15.90,	Cl 10.81,	SO_4 29.31.
	Gef.	» 16.12, 15.99,	» 10.86, 10.80,	» 29.32, 29.03.

0.3049 g Sbst. bewirkten, in 10.38 g Wasser gelöst, eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.24°, somit gefundenes Molekulargewicht 226.

Die Untersuchung der Fällbarkeit des Chlors mit und ohne Zusatz von Salpetersäure, ausgeführt bei 0°, ist in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle.

Chlorfällungen im plattenförmigen Chromchloridsulfat durch für 1.5 Atome Chlor berechnetes Silbernitrat in neutraler und salpetersäurehaltiger Lösung; Gesamtflüssigkeit 40 ccm; Temperatur 0°; Fällungen sofort auf Goochtiegeln abfiltriert.

$CrClSO_4.8\,H_2O$ g	Mol. NO_3H auf 1 Mol. $CrClSO_4.8\,H_2O$	sofort gefällt		aus dem Filtrat abgeschieden		Gesamt-chlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.1193	—	0.0323	6.69	0.0188	3.90	10.59
0.1215	5	0.0026	0.53	0.0492	10.01	10.54

Man sieht aus der Tabelle, daß, wenn die Lösung auf 1 Molekül Chloridsulfat 5 Moleküle Salpetersäure enthält, nur noch 0,5 % Chlor sofort gefällt werden.

Um die Fällbarkeit der Schwefelsäure festzustellen, wurden je 0.3 g Salz mit der für $1^1/_2$ Moleküle Schwefelsäure berechneten Menge Bariumchlorid ohne Zusatz von Salpetersäure und mit Zusatz von 10 und 20 Molekülen bei 0° gefällt. Gesamtflüssigkeit 40 ccm. Die Fällungen wurden sofort auf Gooch-Tiegeln abfiltriert, die mit einer etwa 2 cm dicken Schicht aufgeweichten Fil-

[1]) Siehe Ztschr. für anorgan. Chem. **49**, 156 [1906].

trierpapiers gefüllt waren, so daß eine sehr rasche Filtration möglich war. Bei sämtlichen drei Versuchen war das Filtrat frei von Schwefelsäure.

Läßt man das Salz über Schwefelsäure im Vakuum verwittern, so ist es nach 2 Monaten gewichtskonstant und enthält nur noch 5 Mol. Wasser.

0.2032 g Sbst.: 0.1036 g AgCl. — 0.2000 g Sbst.: 0.1694 g $BaSO_4$.

$CrClSO_4.5H_2O$. Ber. Cl 12.95, SO_4 35.09.
Gef. » 12.60, » 34.85.

Fügt man zu einer mit Salpetersäure (10 Mol.) versetzten Lösung des Salzes (1 Mol.) die genau berechnete Menge Bariumchlorid und sodann die für 4 Atome Chlor berechnete Menge Silbernitrat bei 0° und filtriert sogleich ab, so findet man im Filtrat die nicht ganz 1 Atom Chlor entsprechende Menge Chlorsilber. Hiernach war in der mit Bariumchlorid versetzten Lösung Monochlorochromchlorid neben wenig violettem Chlorid enthalten.

a) 0.3000 g Sbst. lieferten im Filtrat 0.1250 g AgCl = 10.31 % Chlor.
b) 0.2360 g » » » » 0.0967 g » = 10.13 % »
Ber. für 1 Atom Chlor: 13.3 %.

2. Monochlorochrombenzolsulfonat, $CrCl(C_6H_5SO_3)_2.8H_2O$.

Man verfährt wie beim Sulfat, fügt aber statt Schwefelsäure die berechnete Menge Benzolsulfonsäure hinzu. Das Salz bildet grüne, säulenförmige Krystalle. Fügt man zur salpetersauren Lösung des Salzes Silbernitrat, so wird das Chlor nicht sogleich gefällt.

0.2156 g Salz verbrauchten 12.9 ccm $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlösung. — 0.2058 g Salz verbrauchten 12.2 ccm $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlösung. — 0.2132 g Sbst.: 0.0586 g AgCl. — 0.2239 g Sbst.: 0.1880 g $BaSO_4$ (nach Carius).

$CrCl(C_6H_5SO_3).8H_2O$. Ber. Cr 9.54, Cl 6.49, S 11.75.
Gef. » 10.40, 9.83, » 6.70, » 11.53.

3. Monochlorochromphenolsulfonat, $CrCl(C_6H_4OHSO_3)_2.8H_2O$.

Darstellung wie diejenige der obigen Salze mittels Phenolsulfonsäure. Das Salz ist grün, feinkrystallinisch. Es zersetzt sich beim Liegen in gewöhnlicher Luft.

0.2044 g Salz verbrauchten 11.05 ccm $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlösung. — 0.1976 g Sbst.: 0.0501 g AgCl. — 0.2667 g Sbst.: 0.2119 g $BaSO_4$.

$CrCl(C_6H_4OHSO_3)_2.8H_2O$ Ber. Cr 9.02, Cl 6.13, S 11.10.
Gef. » 9.37, » 6.27, » 10.91.

Tübingen, 25. Juni 1907.

432. Hermann Pauly: Überführung von Piperonal in den cyclischen Kohlensäureester des Protocatechualdehyds.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 25. Juni 1907.)

Unter den Estern der Brenzcatechine erscheinen die cyclischen Kohlensäureester vor den übrigen als besonders handlich. Dadurch, daß die beiden Phenolgruppen durch den nämlichen und zugleich denkbar kleinsten Säurerest geschützt sind, wird die Flüchtigkeit der an der Grenze der Destillierbarkeit stehenden Brenzcatechine erhöht, und man kann sie durch Destillation reinigen in Fällen, wo dies ebensowenig bei den freien, wie bei den mono- und diacylierten Verbindungen möglich ist. Dabei zeichnen sich die cyclischen Carbonate durch relativ hohe Schmelzpunkte, gute Krystallisationsfähigkeit und angenehme Löslichkeitsverhältnisse aus, und man hat im Gegensatz zu den Äthern der Brenzcatechine es in der Hand, jederzeit mit spielender Leichtigkeit die Brenzcatechingruppe ganz oder halb wieder in Freiheit zu setzen, wie das auch Einhorn[1]) am Brenzcatechincarbonat gezeigt hat, wenn es von Interesse ist.

Unter den Abkömmlingen des Brenzcatechins ist insbesondere der wegen seiner Aldehydgruppe synthetisch wertvolle Protocatechualdehyd mit Eigenschaften ausgestattet, die nicht sonderlich zur Bearbeitung einladen; zudem fällt sein hoher Preis beim Arbeiten mit größeren Mengen erheblich ins Gewicht.

Es war deshalb mein Bestreben, das billige Piperonal mit Umgehung des Protocatechualdehyds, also wenn möglich direkt, in das cyclische Carbonat des letzteren umzuformen, d. h. in dem Piperonal die Gruppe $\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}\!>\!CH_2$ in $\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}\!>\!C:O$ zu verwandeln, um so einen bequemen Ausgangskörper für Synthesen zu gewinnen.

Nachdem verschiedene direkte Oxydationsversuche, die dem gedachten Zwecke dienen sollten, fehlgeschlagen waren, indem die Aldehydgruppe der Oxydation keinen genügenden Widerstand leistete, gelang es schließlich, in dem von Fittig und Remsen[2]) bei der Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Piperonal in der Hitze und nachfolgende Behandlung mit Wasser erhaltenen Dichlorpiperonal, $Cl_2C\!<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\Big\}\,C_6H_3.CHO$, die beiden Chloratome durch Sauerstoff zu ersetzen und so den cyclischen Kohlensäureester darzustellen.

---

[1]) Ann. d. Chem. **300**, 135 [1898]. [2]) Ann. d. Chem. **159**, 126 [1871].

Damit ist der bekannte Prozeß der Umwandlung von Piperonal in Protocatechualdehyd durch Chlorierung um eine Zwischenstufe bereichert worden, so daß man ihn nunmehr folgendermaßen schematisch darstellen kann:

$$H_2CO_2:C_6H_3.CHO \xrightarrow[\text{kalt}]{PCl_5} H_2CO_2:C_6H_3.CHCl_2$$
$$\xrightarrow[\text{heiß}]{PCl_5} Cl_2CO_2:C_6H_3.CHCl_2 \xrightarrow[\text{kalt}]{H_2O} Cl_2CO_2:C_6H_3.CHO$$
$$\xrightarrow{(H_2O)} OCO_2:C_6H_3.CHO \xrightarrow[\text{heiß}]{H_2O} (HO)_2C_6H_3.CHO.$$

Fittig und Remsen konnten begreiflicherweise bei dem von ihnen eingeschlagenen Wege, das Dichlorpiperonal zu zersetzen, das Carbonat nicht fassen, weil es mit kochendem Wasser spontan weiter zerfällt. Dies gelingt nur, wenn man auf das Dichlorid Wasser in maskierter Form oder auch indirekt einwirken läßt.

1. Nach R. Anschütz[1]) besitzen wir in der wasserfreien Oxalsäure ein vortreffliches Mittel, um bei einer Reaktion genau ein Molekül Wasser zur Wirkung zu bringen. Auch im vorliegenden Falle hat die Oxalsäure gute Dienste getan, indem bei einer Temperatur von etwa 130° zwischen ihr und dem Dichlorpiperonal eine quantitative Umsetzung im Sinne der Gleichung

$$Cl_2CO_2:C_6H_3CHO + (COOH)_2 = OCO_2:C_6H_3CHO + 2HCl + CO_2 + CO$$

sich vollzieht.

2. Die nahe Verwandtschaft bezüglich der Art ihrer Zersetzung der Oxalsäure mit der Ameisensäure ließ erwarten, daß sich auch diese zu der gewünschten Reaktion eignen würde. In der Tat geht mit wasserfreier Ameisensäure dieselbe noch leichter vonstatten, indem schon ein Erhitzen auf 80—90° genügt, den Prozeß einzuleiten.

In der Art, wie sich die beiden Säuren mit dem Chlorid zerlegen, darf man wohl eine Anhydridbildung erblicken, wie sie R. Anschütz bei der Einwirkung von Säurechloriden — zu denen man in gewissem Sinne das Dichlorpiperonal als den Ester eines Halbchlorids der Orthokohlensäure zählen darf — auf Säuren erfolgen sieht. Als Konsequenz dieser Anschauung hat sich dann die weitere Beobachtung ergeben, daß an Stelle von Oxal- und Ameisensäure

3. auch die Bernsteinsäure verwandt werden kann. Letztere wirkt allerdings erst bei einer Temperatur von 170° auf das Dichlorid ein, wird aber dabei tatsächlich anhydrisiert. Man kann den Reaktionsverlauf in diesem Falle durch die Gleichung

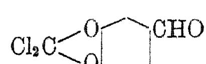
$$Cl_2CO_2:C_6H_3CHO + (.CH_2COOH)_2$$
$$= OCO_2:C_6H_3.CHO + (.CH_2CO.)_2O + 2HCl$$

ausdrücken.

[1]) Ann. d. Chem. **226**, 13 [1884].

4. Als ein wesentlich anderer Vorgang stellt sich endlich die Umsetzung des Dichlorids mit konzentrierter Schwefelsäure dar, deren man sich in Verbindung mit Wasser ebenfalls zur Umwandlung der Gruppe $Cl_2C<$ in $O:C<$ erfolgreich bedienen kann, wobei die Reaktion schon in der Kälte glatt verläuft. Daß die konzentrierte Schwefelsäure diese Eigenschaft besitzt, ist schon lange bekannt, allein die Rolle, die ihr dabei zufällt, ist noch immer nicht ganz aufgeklärt. Oppenheim[1]), der Entdecker dieser Wirkungsweise der Schwefelsäure, ist der Meinung, daß z. B. bei der Bildung von Benzaldehyd aus Benzalchlorid und Schwefelsäure ein Zwischenprodukt auftritt, das einem Ersatze der beiden Chloratome durch zwei Reste der Säure seine Entstehung verdankt und erst durch hinzugegebenes Wasser zerlegt wird. Auch im Falle des Dichlorpiperonals konnte leider die Erscheinung nicht endgültig aufgeklärt werden, doch erweckt dieselbe den Eindruck, als wenn die Oppenheimsche Erklärung richtig sei, weil zur vollständigen Umsetzung sich wenigstens zwei Moleküle Schwefelsäure als notwendig erwiesen und Zersetzungs- oder Umwandlungsprodukte der letzteren nicht nachweisbar waren, vielmehr das gesamte Chlor sofort in Gestalt von Chlorwasserstoff entwich; zudem konnte ein hochunbeständiges Zwischenprodukt beobachtet werden. Man darf also wohl den Prozeß folgendermaßen auslegen:

$$\left\{\begin{array}{l} Cl_2C{<}^{O}_{O}\}C_6H_3.CHO + 2H_2SO_4 = (HSO_4)_2C{<}^{O}_{O}\}C_6H_3.CHO + 2HCl \\ (HSO_4)_2C{<}^{O}_{O}\}C_6H_3.CHO + H_2O = O:C{<}^{O}_{O}\}C_6H_3.CHO + 2H_2SO_4. \end{array}\right.$$

Dichlorpiperonal, 

.

Es ist Fittig und Remsen seinerseit nicht gelungen, diesen Körper in analysenreinem Zustande zu gewinnen, weil er sich als zu zersetzlich erwies. Beim Nacharbeiten der Vorschriften zeigte sich, daß die Beständigkeit des Chlorids schon durch Spuren restlicher, unzerstörter Phosphorverbindungen erheblich verringert wird, daß er sich aber unschwer rein erhalten läßt, wenn man diese durch sorgfältiges Auswaschen vollständig beseitigt.

In Anlehnung an die Versuche Wegscheiders[2]) stelle ich den Körper dar, wie folgt:

65 g Piperonal werden mit 290 g feingepulverten Phosphorpentachlorids mit der Vorsicht zur Reaktion gebracht, daß man zunächst nur kleine Portionen beider Stoffe zusammengibt unter andauerndem Umschütteln in der Kälte und dann den Rest von Piperonal und Chlorphosphor abwechselnd in

[1]) Diese Berichte **2**, 212 [1869]. [2]) Monatsh. f. Chem, **14**, 382.

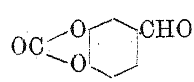
größeren Portionen nachfolgen läßt. Man erwärmt darauf im Kochsalzbade, bis die Chlorwasserstoffentwicklung aufhört, destilliert aus dem gleichen Bade, zum Teil noch während der Reaktion, das entstehende Phosphortrichlorid ab und gießt die zurückbleibende helle Flüssigkeit auf 600—800 g feinzerstoßenes Eis. Es findet dann die von Fittig und Remsen beschriebene Erscheinung statt, daß sich das Öl unter Aufperlen zersetzt und plötzlich fest wird. Beim Arbeiten mit größeren Mengen besonders ist es nötig, während dieses Vorganges die Substanz durch fleißiges Umrühren in stete Berührung mit dem Wasser zu bringen, die festgewordene Masse in einer Reibschale fein zu pulvern und mit wiederholt erneuertem Eiswasser, das jedesmal dekantiert wird, so lange zu waschen, bis die Flüssigkeit keine saure Reaktion mehr annimmt, was mehrere Stunden dauert. Die abgesaugte Masse wird dann im Vakuumexsiccator getrocknet, staubtrocken in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und durch ein- bis zweitägiges Schütteln auf der Maschine mit feingepulvertem, geschmolzenem Chlorcalcium scharf entwässert. Man destilliert darauf das Lösungsmittel aus dem Wasserbade ab und siedet die zurückbleibende Krystallmasse im luftverdünnten Raume aus dem Ölbade über, wobei direktes Berühren des Kolbens mit der Flamme zu vermeiden ist.

Dichlorpiperonal destilliert als wasserhelle Flüssigkeit unter 15 mm Druck bei 178° (korr.) und erstarrt in der Vorlage zu prächtigen, eisblumenartigen Nadeln. Zur Analyse wurde die Substanz aus Chloroform umkrystallisiert. Ihr Schmelzpunkt liegt alsdann bei 96—97° (korr.). Fittig und Remsen geben 90° an. Die Ausbeute beträgt 95 g entsprechend 92% der Theorie.

0.1632 g Sbst.: 0.2637 g CO_2, 0.0256 g H_2O. — 0.1811 g Sbst.: 0.2382 g AgCl.

$C_8H_4O_3Cl_2$. Ber. C 43.83, H 1.82, Cl 32.42.
Gef. » 44.06, » 1.76, » 32.52.

Dichlorpiperonal hält sich in reinem Zustande und vor Feuchtigkeit bewahrt, beliebig lange unverändert; es ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Essigäther, Aceton, weniger leicht in Chloroform, schwer löslich in kaltem Benzol und Toluol, sowie Wasser.

Protocatechualdehyd-carbonat, .

Von den verschiedenen einander ähnlichen Verfahren zur Umwandlung von Dichlorpiperonal in den cyclischen Kohlensäureester sei hier nur die für die Darstellung im Laboratorium bequemste Oxalsäuremethode mitgeteilt:

95 g Dichlorpiperonal werden mit 40 g wasserfreier Oxalsäure gemischt und im Ölbade auf 130° erhitzt. Es beginnt alsbald eine regelmäßige Gasentwicklung, während deren die Masse sich langsam verflüssigt. Zum Schluß steigert man die Temperatur auf etwa 160° und destilliert den Rückstand im Vakuum aus einem Anschütz-Kolben, worin man zweckmäßig von vornherein die Umsetzung vornimmt. Trägt man während der Destillation dafür

Sorge, daß das Destillat nicht erstarrt, sondern solange heiß gehalten wird, bis es keine Gasblasen mehr entwickelt, die nicht etwa von sich zersetzendem Carbonat, sondern von Oxalsäure herrühren, so ist das Destillat schließlich fast oxalsäurefrei und wird es vollständig nach einer zweiten Destillation. Das noch flüssige, das Aussehen von Benzaldehyd zeigende Produkt gießt man in die annähernd gleiche Menge heißen Toluols, woraus beim Abkühlen dicke Krystallkrusten sich absetzen. Die Ausbeute ist gleich der verarbeiteten Menge Piperonal.

Protocatechualdehydcarbonat bildet rhombische (Dr. Heimbucher) Krystalle, die bei 124° (korr.) schmelzen; es destilliert unter 13 mm Druck unzersetzt bei 162° (korr.), bei 289° (unkorr.) unter Luftdruck. Es ist ziemlich leicht löslich in Eisessig, Aceton, Chloroform, Methylenchlorid und Alkoholen, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Wasser und kalten Benzolkohlenwasserstoffen, mit denen es sich flüssig in der Hitze in allen Verhältnissen mischt. Beim Kochen mit Alkoholen findet nach wenigen Stunden halbseitige Aufspaltung der Estergruppe zu Monokohlensäurealkylestern statt, ein, Prozeß, der, wie auch Einhorn[1]) fand, reversibel ist. Ähnlich wie mit Alkoholen reagiert die CO_3-Gruppe mit substituierbaren Aminen. Kochen mit Wasser führt in wenigen Minuten zur quantitativen Abspaltung von Kohlensäure; nimmt man vier Teile Kochsalzlösung, so kommt der entstandene Protocatechualdehyd beim Stehen vollständig in blendend weißen Krystallen heraus. In Gegenwart geringer Mengen tertiärer Amine geht die Kohlensäureentwicklung durch Wasser schon in der Kälte vor sich. Ebenso durch Alkalien, doch geben diese leicht zu Färbungen Anlaß. Im Gegensatz zu dieser leichten Verseifbarkeit ist das Carbonat gegen konzentrierte Säuren recht resistent, so daß man sich bei Kondensationen vorwiegend letzterer wird bedienen müssen. In der Wärme besitzt das cyclische Carbonat schwachen Vanillegeruch.

0.2540 g Sbst.: 0.5468 g CO_2, 0.0578 g H_2O. — 0.1968 g Sbst.: 0.4221 g CO_2, 0.0459 g H_2O.

$C_8H_4O_4$. Ber. C 58.54, H 2.44.
Gef. » 58.71, 58.62, » 2.54, 2.60.

Mol.-Gew., bestimmt in Benzol (0.6438 g Sbst., 20 g Benzol, Erhöhung: 0.486°):

Ber. 164. Gef. 172.

Bei diesen Versuchen bin ich von Hrn. Schübel in dankenswerter Weise unterstützt worden.

[1]) l. c.

433. F. W. Semmler und K. Bartelt: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (Teresantalsäure, ihre Derivate und Konstitution).

[Mitteilung aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. Juni 1907.)

Von dem Gedanken ausgehend, daß die Bestandteile eines ätherischen Öls vielfach in genetischem Zusammenhange stehen, lag es nahe, zu untersuchen, wie sich nach dieser Richtung hin die Bestandteile des ostindischen Sandelholzöls verhalten, und ob die in diesem Öl nachgewiesenen Alkohole, das tricyclische Santalol und das bicyclische Santalol, $C_{15}H_{24}O$, mit den übrigen Bestandteilen dieses Öls chemisch zusammengehören[1]). Besonderes Interesse verdient die tricyclische Reihe des α-Santalols, zumal da dieser Alkohol den ersten Repräsentanten einer solchen darstellt. Das Rohsantalol, welches im wesentlichen neben dem bicyclischen, einfach ungesättigten β-Santalol hauptsächlich jenes α-Santalol aufweist, macht den Hauptbestandteil des ostindischen Sandelholzöls aus (über 90 %). Außer diesen beiden Alkoholen finden sich in diesem Öl Bestandteile, die in dem Vorlauf des Rohöls angereichert werden können. In ausführlicherer Weise beschäftigten sich v. Soden und Müller[2]) in der Fabrik von Heine & Co. in Leipzig, sowie Guerbet[3]) mit den Bestandteilen dieses Vorlaufs. Es sei hier erwähnt, daß in diesem Vorlauf ein Kohlenwasserstoff, und zwar das Santen, C_9H_{14}, ferner ein Keton, dem zum Teil die Formel $C_{10}H_{16}O$ zugeschrieben wird, saure Bestandteile, so besonders die Teresantalsäure, $C_{10}H_{14}O_2$, schließlich hauptsächlich Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$, festgestellt wurden; in größerer Menge finden sich noch Ester der Teresantalsäure und anderer Säuren. Über die Konstitution aller dieser Verbindungen, unter denen die Hauptrolle in quantitativer Hinsicht die Sesquiterpene spielen, ist nichts bekannt. Um nun weitere Anhaltspunkte für die Konstitution besonders des tricyclischen Santalols zu gewinnen, traten wir an die Untersuchung der Bestandteile des Vorlaufs des ostindischen Sandelholzöls heran, und zwar wurde zunächst versucht, einen Einblick in die Konstitution der Teresantalsäure zu erhalten. Der Firma Heine & Co. und Hrn. v. Soden, die in liebenswürdiger Weise uns die Untersuchung überließen und das Ausgangsmaterial zur Verfügung stellten, sagen wir auch an dieser Stelle hierfür unsern besten Dank.

---

[1]) Vergl. Semmler, diese Berichte **40**, 1120 [1907] und S. und K. Bode, diese Berichte **40**, 1125 [1907].

[2]) Pharm. Ztg. **44**, 258 [1899]; Archiv d. Pharm. **238**, 353 und 367 [1900].

[3]) Compt. rend. **1900**, I, 417.

I. Teresantalolreihe, eine neue tricyclische Reihe.

Wenn nun auch die weitere Untersuchung ergab, daß die Teresantalsäure in keinem genetischen Zusammenhange mit dem tricyclischen α-Santalol steht, so zeigte sich doch, daß sie einer ebenfalls tricyclischen Reihe angehört, und daß deshalb das ostindische Sandelholzöl zwei Reihen von Verbindungen enthält, die bisher einzig und allein in diesem Öl nachgewiesenen tricyclischen Systemen angehören. Die Teresantalsäure, $C_{10}H_{14}O_2$, findet sich zum Teil verestert im ostindischen Sandelholzöl, jedoch nur in sehr geringer Menge, so daß im ganzen ca. 0.5 % im Rohöl an dieser Säure vorkommen. Müller (l. c.) gibt den Schmelzpunkt zu 157° an, $Sdp._{11} = 150°$, konstatiert ein schwer lösliches Natriumsalz, stellt die Hydrochlorteresantalsäure vom Schmp. 185—186° dar, gewinnt ein Teresantalsäurelacton, $C_{10}H_{14}O_2$, vom Schmp. 103°, eine Oxyhydroditeresantalsäure, $C_{18}H_{28}O(CO_2H)_2$, und durch Kohlensäureabspaltung aus der Teresantalsäure einen Kohlenwasserstoff, C_9H_{14}, das α-Santen, das eventuell identisch sei mit dem ebenfalls im Sandelholzöl in sehr geringer Menge vorkommenden Santen, C_9H_{14}. Weitere Angaben über die Eigenschaften der Teresantalsäure, namentlich über ihre chemische Konstitution, finden sich in der Literatur nicht; vor allen Dingen steht die Frage offen, in welche Reihe die Teresantalsäure zu stellen ist.

Teresantalsäuremethylester, $C_{11}H_{16}O_2$ [1]).

Der Bruttoformel nach kann die Teresantalsäure, $C_{10}H_{14}O_2$, tricyclisch gesättigt, bicyclisch einfach ungesättigt, monocyclisch zweifach ungesättigt, schließlich aliphatisch dreifach ungesättigt sein. Die bisher angestellten chemischen Untersuchungen hierüber geben keine Klarheit, da die Halogen- und Halogenwasserstoffanlagerungsprodukte nicht entscheidend sind und die Oxydation mit Kaliumpermanganat keine faßbaren Derivate ergab. Aus diesem Grunde stellten wir zunächst die optischen Eigenschaften mit Hilfe ihres Methylesters fest.

Das teresantalsaure Silber bildet ein lichtbeständiges, schwer lösliches, weißes Pulver, das sich mit Jodmethyl nicht leicht umsetzt. Um eine quantitative Ausbeute an Methylester zu erzielen, ist es nötig, das teresantalsaure Silber mit einem Überschuß von Jodmethyl in einem geräumigen Scheidetrichter längere Zeit stehen zu lassen; oft tritt die Umsetzung erst nach mehreren Stunden heftig ein, alsdann gestaltet sich die Ausbeute quantitativ.

---

[1]) Konstitution der einzelnen Verbindungen vergleiche im Zusammenhange weiter unten.

Eigenschaften des Methylesters: $Sdp._{11} = 85—86^0$, $d_{20} = 1.032$, $n_D = 1.47053$, Mol.-Ref. 48.8, während sich für einen **gesättigten** Ester, $C_{11}H_{16}O_2$, 48.3 berechnet, Pol. $\alpha_D = -63^0 45'$ (100-mm-Rohr).

0.0898 g Sbst.: 0.2398 g CO_2, 0.0690 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O_2$. Ber. C 73.33, H 8.89.

Gef. » 72.83, » 8.54.

Hieraus ergibt sich, daß in dem Teresantalsäuremethylester keine doppelte Bindung vorkommt, daß also die

Teresantalsäure, $C_{10}H_{14}O_2$,

tricyclisch gesättigt ist. Die Säure ist optisch-aktiv, dreht in 25-prozentiger alkoholischer Lösung -15^0; da d_{18} dieser alkoholischen Lösung 0.8527 ist, so berechnet sich hieraus $[\alpha]_D = -70^0 24'$; die Teresantalsäure ist eine außerordentlich schwache Säure, ihr Schmelzpunkt liegt bei 157^0.

Teresantalol, $C_{10}H_{16}O$.

Um den mit dieser Säure korrespondierenden Alkohol, $C_{10}H_{16}O$, zu gewinnen, haben wir den Methylester reduziert.

7.5 g Methylester wurden in absolutem Alkohol gelöst, dazu allmählich 15 g Natrium hinzugesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Verbrauch sämtlichen Natriums in Wasser gegossen, ausgeäthert, der Äther mit Wasser gewaschen und in der üblichen Weise weiter verarbeitet. Nach dem Absieden des Äthers hinterbleibt der Alkohol als Krystallmasse, die aus Petroläther umkrystallisiert werden kann: $Sdp._9 = 95—98^0$, Schmp. 113^0, $[\alpha]_D = +11^0 58'$ (in absolut alkoholischer Lösung).

0.1119 g Sbst.: 0.3226 g CO_2, 0.1028 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O$. Ber. C 78.94, H 10.52.

Gef. » 78.62, » 10.20.

Von den übrigen Eigenschaften des Teresantalols ist zu erwähnen, daß sich dieser Alkohol durch ganz außerordentliche Sublimationsfähigkeit auszeichnet; geringe Mengen, in einem großen Kolben schwach erwärmt, erfüllen alsbald das ganze Gefäß mit prachtvollen, haarfeinen Nadeln, die sich durch intensiven, kampferähnlichen Geruch auszeichnen. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid läßt sich das Teresantol quantitativ verestern; das **Acetat** zeigt: $Sdp._{9-10} = 102—103^0$, $d_{20} = 1.019$, $n_D = 1.470$, Pol. $+21^0$, Mol.-Ref. gef. 53.11, ber. für Ester $C_{12}H_{18}O_2$ 52.74.

Teresantalylchlorid, $C_{10}H_{15}Cl$.

Da sich das Teresantalol in Petroläther schwer löst, so wurde es zur Herstellung des Chlorids in absolutem Äther gelöst.

5.8 g Teresantalol wurden mit 7.76 g Phosphorpentachlorid in absolutem Äther behandelt. Da jedoch bei dieser Reaktion Ester der phosphorigen Säure usw. entstehen, so ist die Ausbeute an Chlorid keine gute. $Sdp_9. = 78—85^0$, $d_{20} = 1{,}0656$.

Teresantalan, $C_{10}H_{16}$.

Das Chlorid $C_{10}H_{15}Cl$ wurde mit Natrium und Alkohol reduziert; hierbei ergab sich ein Kohlenwasserstoff: Sdp. 165—168°, $d_{20} = 0.892$, $n_D = 1.48033$, Mol.-Ref. gef. 43.30, ber. für $C_{10}H_{16} = 41.83$, für $C_{10}H_{16}|^{=}$ 43.53.

0.1032 g Sbst.: 0.3326 g CO_2, 0.1016 g H_2O.

$C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.23, H 11.76.
Gef. » 87.89, » 10.94.

Es muß dahingestellt bleiben, wie stark das tricyclische Teresantalan, $C_{10}H_{16}$, mit bicyclischer Verbindung und $C_{10}H_{14}$ vermengt ist; es gelang bisher nicht, diesen Kohlenwasserstoff fest zu erhalten.

II. Dihydroteresantalolreihe.

Hydrochlorteresantalsäure, $C_{10}H_{15}ClO_2$.

10 g Teresantalsäure werden in 25 g Methylalkohol gelöst und mit Salzsäuregas gesättigt. Man lasse 48 Stunden stehen, während die ausgeschiedenen Krystalle, die vielfach aus unveränderter Teresantalsäure bestehen, gut umgeschüttelt werden; Schmp. 199°.

Dihydroteresantalsäure, $C_{10}H_{16}O_2$.

4 g der eben erwähnten Hydrochlorteresantalsäure werden in absolutem Alkohol gelöst, dazu unter starkem Erwärmen allmählich 10 g metallisches Natrium gesetzt und das Reaktionsprodukt in üblicher Weise weiter verarbeitet; Schmp. 226°.

0.1098 g Sbst.: 0.2858 g CO_2, 0.0918 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 71.42, H 9.53.
Gef. » 70.99, » 9.31.

Dihydroteresantalsäuremethylester, $C_{10}H_{15}.O.O.CH_3$.

Dieser Ester wurde analog wie der oben erwähnte Teresantalsäureester dargestellt:

$Sdp_9. = 88^0$, $d_{20} = 1.0034$, $n_D = 1.46757$, Mol.-Ref. ber. für Ester $C_{11}H_{18}O_2$ 50.23, gef. 50.42, polarisiert in 50-prozentiger alkoholischer Lösung —13° (100 mm-Rohr).

0.1454 g Sbst.: 0.3866 g CO_2, 0.1264 g H_2O.

$C_{11}H_{18}O_2$. Ber. C 72.53, H 9.89.

Gef. » 72.51, » 9.66.

Dihydroteresantalol, $C_{10}H_{18}O$.

Dieser Alkohol kann sowohl aus dem Dihydroteresantalsäuremethylester durch Reduktion gewonnen werden, als auch — und dieser Weg ist der bequemere — direkt aus dem Teresantalol; letzteres wird dazu in Methylalkohol gelöst und HCl-Gas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 5-stündigem Stehen wird das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, ausgeäthert usw. Der nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende Rückstand stellt im wesentlichen das Hydrochlorteresantalol dar und wird direkt mit Natrium und Alkohol reduziert. Der Schmelzpunkt des Dihydroteresantalols, $C_{10}H_{18}O$, liegt bei 171°.

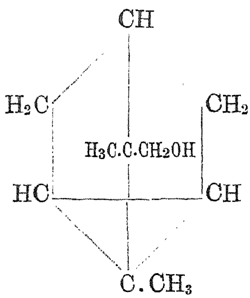
Das Dihydroteresantalylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, wurde in schlechter Ausbeute vom $Sdp_9. = 70—75°$ erhalten, hieraus das Dihydroteresantalan, $C_{10}H_{18}$, vom $Sdp_9. = 48—58°$ gewonnen.

Vergleichen wir die Dihydroteresantalsäure, das Dihydroteresantalol mit den entsprechenden Teresantalsäure- usw. -verbindungen, so fällt der höhere Schmelzpunkt der ersteren Reihe, also der hydrierten Verbindungen, gegenüber der tricyclischen Reihe auf.

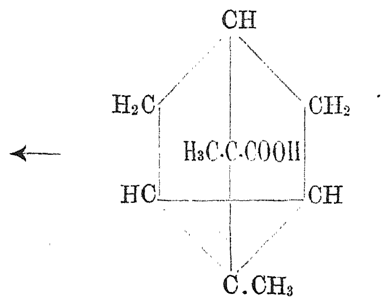
Was die Konstitution der Teresantalsäurereihe und der Dihydroteresantalsäurereihe anlangt, so steht zweifellos fest, daß die erstere tricyclisch gesättigt, die zweite bicyclisch gesättigt ist. Es muß demnach bei der Einwirkung von Salzsäure eine Brückenbindung des tricyclischen Systems gesprengt werden, und zwar ist diese Brückenbindung verhältnismäßig leicht aufspaltbar. Es liegen demnach ähnliche Verhältnisse vor wie in der tricyclischen Santalolreihe bezw. Eksantalolreihe; letzterer Alkohol $C_{11}H_{18}O$ hat den $Sdp_9. = 128—132°$. Die anfängliche Vermutung, daß die tricyclische Teresantalolreihe mit der tricyclischen Norsantalolreihe im chemischen Zusammenhange steht, bestätigte sich jedoch nicht, wie schon ein kurzes Vergleichen der physikalischen Daten, namentlich der Siedepunkte usw., ergibt. Die Eksantalolreihe, das Eksantalal usw., sieden hoch, entsprechend ihrem wahrscheinlichen Zusammenhange mit der Naphthalinreihe. Das tricyclische Teresantalol usw. siedet sehr niedrig; in allen Eigenschaften kommt die Teresantalolreihe dem Campher usw. außerordentlich nahe, so daß der Gedanke nicht von der Hand zu weisen ist, daß das Teresantalol ein tricyclisches Derivat des Laurineencamphersystems darstellt.

Aus Gründen, deren Veröffentlichung der nächsten Publikation überlassen bleibt, denken wir uns die Konstitution der Verbindungen

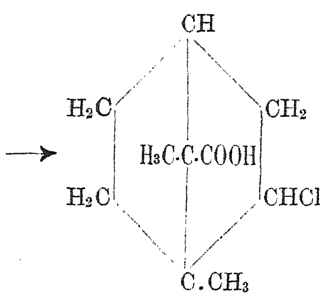
der tricyclischen Teresantalolreihe und der aus dieser dargestellten bicyclischen Reihe und ihrer Derivate folgendermaßen konstituiert[1]):



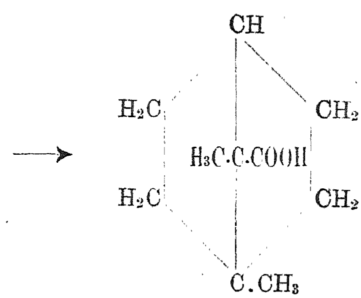
Teresantalol



Teresantalsäure (Ester)



Hydrochlorteresantalsäure



Dihydroteresantalsäure (Ester, Alkohol).

Die eigentümliche Stellung der Carboxylgruppe usw. in diesem System bedingt es, daß eine weitere Aufspaltung der bicyclischen Reihe leichter erfolgt als im Campher, daher das Teresantalan in ganz reinem Zustande bisher nicht hat erhalten werden können, ebenso das Dihydroteresantalan, das mit dem Camphan identisch sein müßte. Die weiteren Abbauprodukte der Teresantalsäure werden in der nächsten Abhandlung beschrieben werden.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Die Teresantalsäure gehört einer neuen tricyclischen Reihe an, die event. in nahem Zusammenhang mit dem Tricyclen $C_{10}H_{16}$ bezw. Isocyclen $C_{10}H_{16}$ steht[2]).

---

[1]) Die untere Brückenbindung des Dreirings kann sich auch oben befinden.

[2]) Vergl. Semmler, Die ätherischen Öle, Bd. III, S. 111 und 112.

2. Die Teresantalsäurereihe ist die zweite tricyclische Reihe, die in Bestandteilen ätherischer Öle nachgewiesen wurde; sie steht aber nicht in näherem chemischen Zusammenhang mit der ebenfalls im Sandelholzöl nachgewiesenen tricyclischen Santalol- bezw. Eksantalolreihe.

Berlin, Ende Juni 1907.

---

434. F. Rorive und B. Tollens: Über die Diphenylhydrazone der Toluylaldehyde.

(Eingegangen am 4. Juni 1907.)

Von A. D. Maurenbrecher[1]) sind vor einiger Zeit die Diphenylhydrazone der drei Toluylaldehyde beschrieben worden, es ist jedoch in der Anmerkung auf S. 3585 angegeben, daß die Toluylaldehyde nicht selbst bereitet, sondern von Kahlbaum bezogen waren.

Wir haben jetzt die Identität der früher angewandten Aldehyde als *o*-, *m*- und *p*-Toluylaldehyd durch Überführung der verbliebenen Reste in die zugehörigen Säuren und Bestimmung der Schmelzpunkte der letzteren festgestellt.

In flachen, mit Trichtern überdeckten Schalen hatte sich in circa einer Woche die Oxydation vollzogen, und die extrahierten und gereinigten Säuren schmolzen bei resp. 104°, 110.5° und 180°, d. h. den in der Literatur angegebenen Temperaturen. Das neu hergestellte *m*-Toluylaldehyd-Diphenylhydrazon schmolz bei 74°.

Somit ist das früher geäußerte Bedenken gehoben.

[1]) Diese Berichte **39**, 3583 [1906].

Berichtigungen.

Jahrgang **40**, Heft 9, S. 2440, 42 mm v. o. muss die Formel lauten:

$$\begin{array}{cccccc} & H & OH & OH & H & \\ CH_3— & C— & C— & C— & C— & COH. \\ & OH & H & H & OH & \end{array}$$

Jahrgang **40**, Heft 10, S. 2765, 46 mm v. o. lies: »Scholtz« statt »Scholz«.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorfer Straße 26.

Sitzung vom 8. Juli 1907.

Vorsitzender: Hr. S. Gabriel, Vizepräsident.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende teilt mit, daß aus unserem österreichischen Mitgliederkreise zwei Trauernachrichten eingetroffen sind.

Am 17. Juni starb im 57. Lebensjahre Prof. Dr.

Jaroslav Janovsky,

Fachvorstand an der Kaiserl. Königl. Staatsgewerbeschule in Reichenberg. Der Verstorbene hat mehrfach über seine mineralchemischen und organisch-chemischen Studien in unseren »Berichten« Mitteilungen gemacht.

Am 18. Juni verschied im 78. Lebensjahre nach langem Leiden in Meran Dr.

Max Schaffner.

Schaffner — einer unserer hervorragendsten Techniker — wurde am 25. März 1830 zu Meisenheim in Rheinpreußen geboren. Er hat den größten Teil seiner Lebensarbeit (fast 40 Jahre) der Fabrik des »Österreichischen Vereins für chemische und metallurgische Produktion« zu Außig (Elbe) gewidmet, in welche er 1859 als Spezialdirektor berufen wurde, um später ihr Generaldirektor und Präsident zu werden. In dieser Tätigkeit hat er sich um die österreichische Industrie außerordentliche Verdienste erworben, die noch wenige Wochen vor seinem Tode — als der genannte Verein sein 50jähriges Jubiläum feierte — öffentliche Würdigung fanden. Hervorgehoben sei, daß von Schaffner das erste technisch erfolgreiche Verfahren, den Schwefel der beim Leblanc-Prozeß abfallenden Rückstände zu regenerieren, herrührt. Unsere Gesellschaft verliert in Schaffner eines ihrer ältesten Mitglieder; er hatte sich ihr bereits im Jahre 1868 — dem ersten Jahre ihres Bestehens — angeschlossen.

Die Versammelten erheben sich zur Ehrung der Verstorbenen von ihren Sitzen.

Hierauf begrüßt der Vorsitzende das auswärtige Mitglied, Hrn. Prof. Dr. B. Brauner (Prag).

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Kanasirski, G., Leipzig;
Fischer, W., » ;
Zortmann, I. » ;
Ruggli, P., » ;
Komagel, G., » ;
Picton, N., » ;
Rosanoff, N., » ;
Meisenburg, K., » ;
Kemmerich, W., » ;
Köppe, E., » ;
Hilscher, F., » ;
Staiger, F., » ;
Kiesling, O., » ;
Posnjak, G., » ;
Borchers, E., Goslar;
Kretzschmar, H., Chemnitz;
Breslauer, J., Genf;
Gams, A., » ;
Soloveitchik, M., » ;
Albertini, A., » ;
Hüssy, H., » ;
Hüssy, R., » ;
Radosevic, R., » ;
Richter, G., Budapest;
Rasch, O., Jena;
Hauptmann, P., » ;
Hercher, R., » ;
Riabouschynski, Th., Moskau;
James, Th. C., Aberystwyth;
Schrader, Dr. G., Charlottenburg;
Thomann, E., Zürich;
Pointet, G., Villeneuve-la-Garenne;
Levites, S., St. Petersburg;
Bockmühl, M., München;
Pfister, K., » ;
Hess, H., » ;
Barbier, A., Genf;
Popper, N., » ;
Holsboer, M., » ;
König, C., » ;
Sabo, Ch., Gaesti;
Benz, M., Zürich;
Krauß, L., » ;
Mayer, E. W., » ;
Lytsikas, M., Charlottenburg.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Fodor, Dipl. Chem. Andor, Plattenstr. 74, Zürich V (durch E. Berl und G. Lunge);

Schniewind, Dr. F., 17 Battay Place, New York (durch R. C. Schüpphaus und H. Schweitzer);

Hamburger, Dr. Alexander, Kaulbachstr. 93 II, München (durch Dr. W. Dieckmann und Dr. K. Fiedler);

Dr. Matsuo Fukui, Victoria Luise Platz 4 I, Berlin W. (durch F. Ullmann und R. Lauch).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Generalregister für die Berichte von 1887—1896 II. Teil: Sachregister, bearbeitet von G. Bodländer. Braunschweig 1907.

2208. Wissenschaftliche und Industrielle Berichte von Roure-Bertrand fils. 2. Serie Nr. 5, Evreux, April 1907.
1912. Margosches, B. M. Die chemische Analyse. I. Band: J. Schmidt, Die Anwendung der Hydrazine in der analytischen Chemie. II. Band: H. Nissenson, Die Untersuchungsmethoden des Zinks unter besonderer Berücksichtigung der technisch wichtigen Zinkerze. Stuttgart 1907.
1913. Festschrift: Arbeiten aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg, Theodor Curtius zum 25jährigen Doktorjubiläum gewidmet von den Dozenten am chemischen Laboratorium. Heidelberg 1907.

Der Vorsitzende: S. Gabriel.   Der Schriftführer: W. Will.

Mitteilungen.

435. Paul Schorigin: Beiträge zur Kenntnis der Kondensationen, welche durch Natrium bewirkt werden.

[Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der Kais. Technischen Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 17. Juni 1907.)

Bei der Wurtzschen Kohlenwasserstoffsynthese vereinigen sich bekanntlich zwei positive Radikale R und R' mit einander:

$$R.X + R'.X + 2\,Na = R.R' + 2\,NaX.$$

Nach Klinger[1]) entsteht bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzoylchlorid Benzil (neben Isobenzil); dabei werden zwei negative Benzoylgruppen mit einander verschmolzen. Ich hielt es darum für wahrscheinlich, daß bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von einem Halogenalkyl und Benzoylchlorid das positive Radikal R sich mit dem negativen Benzoylradikal begieriger als mit dem positiven R vereinigen werde:

$$C_6H_5.CO.Cl + R.Br + 2\,Na = C_6H_5.CO.R + NaBr + NaCl.$$

Man konnte also dabei die Bildung von einem Keton, $C_6H_5.CO.R$, erwarten. Es erwies sich, daß bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Benzoylchlorid und Isobutylbromid (in trockener

[1]) Diese Berichte **16**, 994 [1883].

benzolischer Lösung) eine sehr heftige Reaktion stattfindet; es ist mir aber bis jetzt noch nicht gelungen, aus dem Reaktionsprodukt das betreffende Keton zu isolieren, ich bekam vielmehr einen ungesättigten *Kohlenwasserstoff* $C_{15}H_{22}$. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich in mehreren Phasen: zuerst entsteht als Zwischenprodukt das betreffende Keton (I), welches bei der weiteren Einwirkung von Isobutylbromid und Natrium in den tertiären Alkohol (II) übergeht, während dieser letztere sich in den entsprechenden Benzoesäureester (III) verwandelt; der Ester zersetzt sich dann bei der Destillation und bildet dabei Benzoesäure und den Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$ (*Phenyl-isobutyl-isopropyläthen*).

$$C_6H_5.CO.Cl + C_4H_9.Br + 2Na = NaCl + NaBr + C_6H_5.CO.C_4H_9 \quad (I),$$

$$C_6H_5.CO.C_4H_9 + C_4H_9.Br + 2Na = NaBr + C_6H_5.C(ONa)(C_4H_9)_2 \quad (II),$$

$$C_6H_5.C(ONa)(C_4H_9)_2 + C_6H_5.CO.Cl = NaCl + C_6H_5.C(C_4H_9)_2.O.CO.C_6H_5 \quad (III),$$

$$C_6H_5.C(C_4H_9)_2.O.CO.C_6H_5 = C_6H_5.\underset{\displaystyle C_4H_9}{C}:CH.C_3H_7 + C_6H_5.COOH \quad (IV).$$

Die intermediäre Bildung eines *tertiären Alkohols* wird durch die weiter unten beschriebene Synthese von Phenyldiisoamylcarbinol aus Benzoesäureäthylester und Isoamylbromid bei der Einwirkung von Natrium sehr wahrscheinlich gemacht. Die dritte Phase der Reaktion ist ohne weiteres verständlich, die vierte ist der von *Krafft*[1]) beobachteten Bildung von höheren Olefinen bei der Destillation von Palmitinsäureestern vollkommen analog. Diese Auffassung wird durch die Tatsache unterstützt, daß bei der Destillation von rohem Reaktionsprodukt, welches nach sorgfältigem Waschen mit Kalilauge ein neutrales Öl darstellt, neben dem erwähnten Kohlenwasserstoff noch beträchtliche Mengen von freier Benzoesäure entstehen. Übrigens könnte der Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$ auch direkt aus dem tertiären Alkohol $C_{15}H_{24}O$ durch Wasserabspaltung bei der Destillation (oder während der Reaktion selbst) sich bilden; die Möglichkeit eines solchen Prozesses folgt schon aus den Eigenschaften des nächsten Homologen dieses Alkohols — des unten beschriebenen Phenyldiisoamylcarbinols, welches bei der Vakuumdestillation teilweise eine ähnliche Zersetzung erleidet. Zwecks einer Kontrolle wollte ich denselben Kohlenwasserstoff unmittelbar aus dem entsprechenden tertiären Alkohol $C_{15}H_{24}O$ darstellen; ich bin indessen bei der Synthese dieses Carbinols (nach *Grignard*scher Methode durch Einwirkung von Isobutylmagnesiumbromid auf Benzoesäuremethylester, resp. Benzoylchlorid) auf uner-

[1]) Diese Berichte **16**, 3018 [1883].

wartete Schwierigkeiten gestoßen. Es erwies sich nämlich, daß dabei als Hauptprodukt ein sekundärer Alkohol (Phenylisobutylcarbinol) entsteht; das betreffende tertiäre Carbinol konnte überhaupt nicht isoliert werden. Diese Tatsache ist bemerkenswert, denn bei der Anwendung von Isoamylbromid statt Isobutylbromid verläuft die Reaktion unter denselben Bedingungen normal.

Dieser abnorme Verlauf der Grignardschen Reaktion hängt wahrscheinlich davon ab, daß das in erster Phase gebildete Keton $C_6H_5.CO.C_4H_9$ durch Isobutylmagnesiumbromid zu dem sekundären Alkohol reduziert wird[1]).

Um die Möglichkeit einer Bildung von tertiären Alkoholen mit Hilfe des Natriums zu beweisen, habe ich die Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Benzoesäureäthylester und Isoamylbromid (in absoluter trockener, ätherischer Lösung) untersucht. Es erwies sich, daß die Reaktion sehr energisch vor sich geht und sich aus den dabei entstehenden Produkten das Carbinol $C_{17}H_{28}O$ isolieren läßt; diesen Alkohol kann man nach seiner Zusammensetzung, den physikalischen Konstanten und chemischen Eigenschaften (Bildung von ungesättigtem Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{26}$ bei der Wasserabspaltung) mit dem nach Grignardscher Methode dargestellten Phenyldiisoamylcarbinol unzweifelhaft identifizieren. Es erwies sich also, daß bei der Einwirkung von Natrium die Halogenalkyle mit Säureestern und Säurechloriden in derselben Weise wie die komplexen magnesiumorganischen Verbindungen reagieren.

Nach Nef[2]) bildet sich intermediär Natriumphenyl bei allen Reaktionen, an denen Brombenzol und Natrium teilnehmen, z. B. bei der Benzoesäuresynthese nach Kekulé, bei der Kohlenwasserstoffsynthese nach Fittig, bei der Bildung von Triphenylcarbinol aus Benzophenon nach Frey[3]) bezw. aus Benzoesäureester nach Acree[4]):

$$C_6H_5Br + 2Na = C_6H_5Na + NaBr.$$

Das intermediär entstehende Natriumphenyl soll dann weiter mit den entsprechenden Carbonylverbindungen analog den komplexen magnesiumorganischen Verbindungen reagieren. Aus meinen Versuchen folgt nun, daß man diese Auffassung von Nef und Acree auch auf die Kondensationen von Halogenalkylen (bei der Einwirkung

[1]) Ich beabsichtige, diesen interessanten Fall näher zu untersuchen und Phenyldiisobutylcarbinol durch Einwirkung von Isobutylmagnesiumbromid auf Phenylisobutylketon oder von Phenylmagnesiumbromid auf Diisobutylketon darzustellen.

[2]) Ann. d. Chem. **308**, 264 [1899].

[3]) Diese Berichte **28**, 2515 [1895].

[4]) Chem. Zentralblatt **1903**, II, 195.

von Natrium) ausdehnen kann; in erster Phase bildet sich intermediär Natriumalkyl, welches dann weiter mit den entsprechenden Carbonylverbindungen analog dem Natriumphenyl reagiert.

Krafft und Göttig[1]) haben übrigens noch früher als Nef und Acree die analoge Vermutung über den Verlauf der Wurtzschen und Fittigschen Reaktionen ausgesprochen; sie fassen nämlich die bei diesen Synthesen entstehenden blauen Zwischenprodukte als $(RNa)_n$ auf; sie führen aber keine Versuche an, die diese Vermutung unterstützen könnten.

Meine Arbeit hoffe ich nach zwei Richtungen fortzusetzen: einerseits möchte ich die Einwirkung von Natrium und Halogenalkylen auf verschiedene Carbonylverbindungen studieren und andererseits die Natriumalkyle in reinem Zustande zu isolieren versuchen.

Experimenteller Teil.

Die Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Isobutylbromid und Benzoylchlorid.

In einem geräumigen Kolben mit Rückflußkühler, dessen oberes Ende mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen ist, erhitzt man gelinde ein Gemisch von 60 g Isobutylbromid, 60 g Benzoylchlorid, 20 g Natriumdraht und 120 ccm Benzol (absolut trocken); nach kurzer Zeit fängt eine sehr heftige Reaktion an, die man durch Eintauchen des Kolbens in Eiswasser mildern muss. Das Natrium bläht sich auf, bedeckt sich mit braunen Krusten und zerfällt schließlich zu einem braunen Pulver. Nachdem das Sieden, welches etwa eine Stunde lang dauert, aufgehört hat, entfernt man das Eiswasser und erhitzt den Kolben während mehrerer Stunden auf einem Ölbade (Temp. ca. 110°) und läßt schließlich über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Nun gießt man die braune benzolische Lösung vom Niederschlag ab und wäscht ihn noch mehrmals mit Äther aus; die vereinigten benzolischen und ätherischen Lösungen versetzt man allmählich mit Wasser und wäscht im Scheidetrichter mehrmals mit verdünnter Natronlauge aus, trocknet sie mit Natriumsulfat und destilliert den Äther und das Benzol ab. Den Rückstand — ein gelbes Öl — unterwirft man einer fraktionierten Destillation unter gewöhnlichem oder besser unter vermindertem Druck; bei der ersten Destillation erhält man halbfeste Destillate, welche bedeutende Mengen Benzoesäure enthalten; man beseitigt diese durch Schütteln mit Kalilauge und wiederholte fraktionierte Destillation. Es gelingt schließlich, ein konstant siedendes, farbloses Öl zu isolieren: Sdp_{20}. 124—126°, Sdp_{10}. 110—112°.

[1]) Diese Berichte **21**, 3180 [1888].

0.2141 g Sbst.: 0.6984 g CO_2, 0.2075 g H_2O. — 0.2259 g Sbst.: 0.7357 g CO_2, 0.2190 g H_2O.

$C_{15}H_{22}$. Ber. C 89.02, H 10.98.
Gef. » 88.96, 88.82, » 10.85, 10.85.

Molekulargewichtsbestimmung: 1. 0.1330 g Sbst., 13.7 g Benzol, Gefrierpunktserniedrigung: 0.260°. 2. 0.2528 g Sbst., 13.7 g Benzol, Gefrierpunktserniedrigung: 0.492°. Gefundenes Molekulargewicht: I 187, II 188, berechnet für $C_{15}H_{22}$: 202.

Dichte $d_4^{16.5} = 0.8743$ oder genauer 0.8731 (korr.).

Brechungsindex $n_D = 1.49762$ (bei 25°). Mol.-Refr.: gefunden 68.21, berechnet für $C_{15}H_{22}|\overline{\overline{4}}$ 67.47.

Die ungesättigte Natur dieses Kohlenwasserstoffs äußert sich in seiner Fähigkeit, Brom auch in der Kälte momentan zu addieren, seine Struktur ist wahrscheinlich die folgende:

$$C_6H_5.C{<}^{CH.CH(CH_3)_2}_{CH_2.CH(CH_3)_2},$$ Phenyl-isobutyl-isopropyl-äthen.

Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Isoamylbromid und Benzoesäure-äthylester.

In einem Kolben (von ca. 1.5 l Inhalt) wurden zu einer Lösung von 100 g Isoamylbromid in 400 ccm absolutem Äther (über Natrium destilliert), 30 g Natriumdraht und 50 g Benzoesäureäthylester (Sdp. 211.5—212°) zugegeben[1]; sofort verbindet man den Kolben mit einem Rückflußkühler, dessen oberes Ende mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen ist, und kühlt sorgfältig mit Eis ab. Die Reaktion beginnt nach wenigen Minuten von selbst, die Mischung färbt sich dabei braun und gerät in lebhaftes Sieden, welches 1½—2 Stunden dauert. Nachdem das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur über Nacht gestanden hat, gießt man die braune Flüssigkeit vom Niederschlag ab und schlämmt denselben mehrmals mit Äther auf; auf dem Boden bleibt dabei nur wenig überschüssiges Natrium liegen. Diese ätherische Aufschlämmung versetzt man vorsichtig mit Wasser, trennt die ätherische Schicht ab und schüttelt sie mit verdünnter Natronlauge, Wasser und verdünnter Schwefelsäure. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand — ein gelbes, fluorescierendes Öl — einer fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen.

Es gelingt schließlich nach mehreren Destillationen, eine konstant siedende Flüssigkeit zu isolieren. Sdp_{24}. 179—181°, Sdp_{14}. 163—165°. Die Analyse und ein Vergleich der physikalischen Konstanten mit denen des nach der Grignardschen Methode dargestellten Carbinols

[1] Auf 2 Mol. Isoamylbromid 1 Mol. Benzoesäureäthylester und 4 Atome Natrium.

(s. u.) zeigen, daß hier Phenyl-diisoamyl-carbinol vorliegt, das sich nach folgender Gleichung gebildet hatte:

$$C_6H_5.COOC_2H_5 + 2C_5H_{11}.Br + 4Na = 2NaBr + C_2H_5.ONa + C_6H_5.C(ONa)(C_5H_{11})_2.$$

$$C_6H_5.C(ONa)(C_5H_{11})_2 \xrightarrow{+H_2O} C_6H_5.C(OH)(C_5H_{11})_2.$$

0.2202 g Sbst.: 0.6679 g CO_2, 0.2210 g H_2O.

$C_{17}H_{28}O$. Ber. C 82.18, H 11.37.
Gef. » 82.72, » 11.23.

Allerdings ist diese Reaktion von mehreren anderen begleitet, denn es bilden sich dabei außer dem isolierten Carbinol noch beträchtliche Mengen von höher und niedriger siedenden Produkten. Die Ausbeute an reinem Carbinol ist ziemlich klein: sie beträgt nämlich nur etwa 5—8 % der Theorie. Bemerkenswert ist der Umstand, daß mit Benzoesäureäthylester die Reaktion viel energischer und mit besseren Ausbeuten als mit dem entsprechenden Methylester vor sich geht.

Für eine Kontrolle wurde dasselbe Carbinol auch nach der Grignardschen Methode durch Einwirkung von Isoamylmagnesiumbromid auf Benzoesäuremethylester dargestellt. Die Reaktion verläuft normal, und man erhält schließlich denselben tertiären Alkohol mit einer Ausbeute von ca. 30—35 % der Theorie.

0.2075 g Sbst.: 0.6294 g CO_2, 0.2080 g H_2O.

$C_{17}H_{28}O$. Ber. C 82.18, H 11.37.
Gef. » 82.73, » 11.21.

Molekulargewichtsbestimmung: 1. 0.1610 g Sbst., 13.7 g Benzol, Gefrierpunktserniedrigung: 0.248°; 2. 0.1373 g Sbst., 13.6 g Benzol, Gefrierpunktserniedrigung: 0.214°. Gefundenes Molekulargewicht I. 237, II. 236, berechnet für $C_{17}H_{28}O$: 248.

Ein Vergleich der physikalischen Konstanten der nach beiden Methoden dargestellten Carbinole:

	Nach Grignardscher Methode dargestelltes Carbinol	Mit Hilfe des Natriums dargestelltes Carbinol
Sdp. unter 14 mm	163—165° (i. D.)	163—165° (i. D.)
d_4^0 (korr.)	0.9365	0.9349
d_4^{17} (korr.)	0.9213	0.9210
n_D	1.49373 (bei 24.5°)	1.49288 (bei 27°)
Molekularrefraktion gef.	78.89	78.92
Molekularrefraktion ber. für $C_{17}H_{27}(OH)\overline{|3}$	78.58	78.58

Phenyldiisoamylcarbinol stellt eine farblose, sehr dicke und wenig bewegliche Flüssigkeit von schwachem Geruch dar; es ist unlöslich in Wasser. Bei der Vakuumdestillation zersetzt es sich teilweise, wahrscheinlich unter Wasserabspaltung und Bildung von ungesättigtem Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{26}$, was durch Vermehrung des Kohlenstoffgehaltes und Verminderung der Dichte gekennzeichnet wird (nach mehrmals wiederholter Destillation).

0.2139 g Sbst.: 0.6525 g CO_2, 0.2169 g H_2O.

$C_{17}H_{28}O$.	Ber. C 82.18,	H 11.37.
$C_{17}H_{26}$.	» » 88.62,	» 11.38.
	Gef. » 83.20,	» 11.34.

$d_4^0 = 0.9301$ (korr.); $d_4^{17} = 0.9171$ (korr.).

Phenyl-isoamyl-isobutyl-äthen, $C_6H_5.C:CH.C_4H_9(i)$ / $C_5H_{11}(i)$.

Dieser ungesättigte Kohlenwasserstoff bildet sich leicht durch Erwärmen von Phenyldiisoamylcarbinol mit Essigsäureanhydrid. Er stellt eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von sehr schwachem Geruch dar und verbindet sich momentan mit Brom.

Sdp$_{18}$. 153—155°, $d_4^0 = 0.8859$ (korr.), $d_4^{26} = 0.8666$ (korr.), $n_D = 1.49913$ bei 26.5°. Mol.-Refr. gef. 77.98, ber. für $C_{17}H_{26}|\overline{4}$ 76.67.

0.2050 g Sbst.: 0.6679 g CO_2, 0.2065 g H_2O. — 0.2153 g Sbst.: 0.6983 g CO_2, 0.2163 g H_2O. — 0.2115 g Sbst.: 0.6858 g CO_2, 0.2117 g H_2O.

$C_{17}H_{26}$.	Ber. C 88.62,	H 11.38.
	Gef. » 88.85, 88.46, 88.44,	» 11.27, 11.24, 11.20.

Die beiden ersten Analysen beziehen sich auf den Kohlenwasserstoff, welcher aus dem nach Grignardscher Methode dargestellten Carbinol erhalten wurde, die dritte auf den Kohlenwasserstoff aus dem mit Hilfe des Natriums dargestellten Carbinol.

Anhang: Einwirkung von Isobutylmagnesiumbromid auf Benzoesäure-methylester.

Bei der Einwirkung von Isobutylmagnesiumbromid auf Benzoesäuremethylester sollte man die Bildung von tertiärem Phenyldiisobutylcarbinol erwarten. Es erwies sich aber, daß dabei als Hauptprodukt das sekundäre Phenyl-isobutyl-carbinol und zwar mit einer Ausbeute von ca. 35 % der Theorie, entsteht. Durch fraktionierte Vakuumdestillation des Reaktionsproduktes erhält man dieses Carbinol als eine farblose, konstant siedende Flüssigkeit.

Sdp$_{14}$. 121.5—122.5°; $d_4^{19} = 0.9551$ oder genauer 0.9537 (korr.); $d_4^0 = 0.9678$ oder genauer 0.9667 (korr.); $n_D = 1.50327$ (bei 24°). Mol.-Ref. gef. 51.06, ber. für $C_{11}H_{15}(OH)|\overline{3}$ 50.97.

0.2170 g Sbst.: 0.6432 g CO_2, 0.1913 g H_2O. — 0.2049 g Sbst.: 0.6088 g CO_2, 0.1818 g H_2O. — 0.2038 g Sbst.: 0.6047 g CO_2, 0.1800 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O$. Ber. C 80.42, H 9.74.
Gef. » 80.84, 81.03, 80.88, » 9.86, 9.95, 9.87.

Dasselbe Carbinol wurde schon von Klages[1]) durch Reduktion von Isovalerylbenzol und von Grignard[2]) durch Einwirkung von Isobutylmagnesiumbromid auf Benzaldehyd dargestellt; nach Klages liegt sein Siedepunkt unter 21 mm Druck bei 126° und $d_4^{17} = 0.9567$; nach Grignard siedet das Carbinol unter 9 mm Druck bei 122°. Die Angaben beider Verfasser bezüglich des Siedepunktes gehen also ziemlich weit auseinander, die Differenz beträgt ca. 15—20° (wenn man auf gleichen Druck reduziert). Die von mir gefundenen Konstanten (Sdp. und Dichte) fallen mit denen von Klages ziemlich nahe zusammen — ein indirekter Beweis für die Richtigkeit der oben ausgesprochenen Vermutung über die Bildung des sekundären Carbinols durch Reduktion des intermediär sich bildenden Isovalerylbenzols.

Dasselbe Carbinol habe ich auch bei der Einwirkung von Isobutylmagnesiumbromid auf Benzoylchlorid erhalten.

0.2164 g Sbst.: 0.6382 g CO_2, 0.1863 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O$. Ber. C 80.42, H 9.74.
Gef. » 80.43, » 9.63.

---

436. Otto Hauser: Über ein neues Yttria-Niob-Mineral.

(Eingegangen am 11. April 1907.)

Vor einiger Zeit erhielt ich ein nordisches Mineral, das als Euxenit-ähnlicher Orangit bezeichnet war, zur Analyse. Jedoch schon die oberflächliche, mineralogische Untersuchung ergab, daß es sich weder um Thorit noch um Euxenit handeln konnte, und die chemische Analyse bestätigte dies vollkommen. Das Mineral ist ein Niobat des Yttriums und kommt seiner Zusammensetzung nach am nächsten dem Fergusonit, unterscheidet sich jedoch, abgesehen von seinen mineralogischen Eigenschaften, von diesem durch den völligen Mangel an Uran und den Gehalt an Titansäure, sowie den abnorm hohen Glühverlust. Die Zusammensetzung des fraglichen Materials ergibt sich aus

---

[1]) Diese Berichte **37**, 2316 [1904].
[2]) Compt. rend. **130**, 1323.

den folgenden beiden, mit einem derben, sehr sorgfältig ausgesuchten Muster angestellten Analysen als zu:

Nb_2O_5	38.52	45.23
TiO_2	6.48	
Y_2O_3	36.99	41.19
$La[Ce, Di]_2O_3$	4.01	
Al_2O_3	0.98	0.80
Fe_2O_3	2.34	2.51
CaO	1.93	1.80
PbO	0.26	0.19
SnO_2, ThO_2	Spuren	Spuren
Glühverlust	8.76	8.40
	100.27	100.12

Andere Elemente sind in diesem Mineral nicht enthalten, eine für ein Niobat bemerkenswert einfache Zusammensetzung. Unter den Komponenten der Yttererden sind hier die farblosen Erden vorherrschend; unter den ziemlich spärlich vertretenen Erbinerden ist Dysprosium und Holmium relativ reichlich vorhanden. Terbium läßt sich allerdings schon in den Rohoxyden nachweisen, ist aber nur in sehr geringer Menge vorhanden. Die unbeträchtlich vorhandenen Ceriterden setzen sich, bei weitem der Hauptmenge nach, zusammen aus Lanthan, Cer und Neodym. Praseodym war nur in minimalen Spuren nachweisbar. Über die näheren Eigenschaften der Yttererden aus diesem Mineral werde ich an anderer Stelle noch Mitteilung machen; ebenso behalte ich mir die Benennung desselben bis Vollendung der in Angriff genommenen mineralogisch-krystallographischen Untersuchung vor.

Charlottenburg, Anorg. Laborat. Techn. Hochschule.

---

437. C. F. Cross, E. J. Bevan und J. F. Briggs: Über die Farbenreaktionen der Lignocellulosen.

(Eingegangen am 10. Juni 1907.)

Unter den zahlreichen charakteristischen Farbenreaktionen der Lignocellulosen haben besonders zwei die Aufmerksamkeit der Chemiker gefesselt, weil sie gleichzeitig die Grundlage von Methoden zur quantitativen Bestimmung des Holzstoffs in gewissen Papiersorten bilden. Diese beiden Reaktionen, a) mit Phloroglucin in Gegenwart von Salzsäure, und b) mit Dimethyl-*p*-phenylendiamin, stehen in offen-

kundigem Kontrast zu einander und sind typisch für eine ganze Gruppe von Umsetzungen mit Phenolen bezw. mit aromatischen Basen.

Wir haben nun gefunden, daß diese Reaktionen sich für die Lokalisierung gewisser reaktiver Gruppen der Lignocellulosen sehr nützlich erweisen können, und in dieser Hinsicht haben sie uns auch ganz allgemein bei der Fortführung unserer Studien über diese komplexen Pflanzenprodukte vortreffliche Dienste geleistet. In erster Linie hat sich jedoch für uns die Notwendigkeit herausgestellt, diese Reaktionen selbst noch etwas eingehender zu verfolgen und im besonderen festzustellen, a) ob sie für den Lignonkomplex im eigentlichen Sinne des Wortes, oder b) für die Nebenprodukte charakteristisch sind.

Wir haben schon früher [1]) gezeigt, daß letztere Möglichkeit wahrscheinlich für die Reaktion mit Phloroglucin und anderen Phenolen zutrifft, und gleichzeitig einiges Beweismaterial dafür beibringen können, daß die betreffenden Färbungen auf das Vorhandensein von Oxyfurfuralen in den Lignocellulosen zurückzuführen sein dürften. Verbindungen der genannten Reihe scheinen die normalen Nebenprodukte von gewissen freiwilligen Veränderungen zu sein, welche die Lignocellulosen in Berührung mit atmosphärischer Luft und Feuchtigkeit erleiden. Durch die vorliegende Untersuchung wird die Grundlage jener Interpretation noch sicherer gestaltet; des weiteren führen dann unsere Resultate zu folgenden besonderen Schlüssen:

a) Reaktionen mit Phloroglucin.

Die Hauptreaktion zwischen der Lignocellulose und dem Phenol ist quantitativer Art und unabhängig von der Farbenreaktion. Letztere ist auf ein assoziiertes Nebenprodukt zurückzuführen und stellt nur die Wirkung eines Teils des gesamten Phenols dar, welches sich synthetisch verbindet.

b) Reaktionen mit Basen.

Diese Reaktionen sind nicht im gleichen Sinne quantitativer Natur wie die mit Phloroglucin; vielmehr ist der Umfang, in welchem die Umsetzung sich vollzieht, eine Funktion der Reaktionsbedingungen, ähnlich wie bei denjenigen Prozessen, die zur Verbindung der Lignocellulosen mit Farbstoffen führen.

Bei dieser Gelegenheit haben wir auch einige experimentelle Methoden ausgearbeitet, welche die Lösung des Konstitutionsproblems in dieser Gruppe von Naturprodukten erheblich erleichtern dürften.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 75, 752 [1899].

a) Einwirkung des Phloroglucins auf die Lignocellulosen.

Der allgemeine Charakter dieser Reaktionen ergibt sich aus den folgenden vergleichenden Versuchen:

Gleiche Mengen von Nadelholzschliff wurden behandelt: 1. mit 1 % des Phenols, 2. mit 10 % des Phenols bei Gegenwart 10-prozentiger Salzsäure. Nach 10-stündigem Digerieren wurden die Produkte untersucht; bei 1. war das Phenol vollständig aus der Lösung entfernt, bei 2. war noch überschüssiges Phenol vorhanden; trotzdem war die Intensität der entwickelten Färbung bei 1. größer als bei 2. Nachdem dann erschöpfend ausgewaschen worden war, wurde getrocknet und gewogen. Hierbei zeigte es sich, daß der Gewichtsüberschuß von 2. über 1. 3.5 % betrug. Da diese Menge auf eine weitere Vereinigung mit Phenol zurückgeführt werden muß, so erreichte die Gesamtmenge des in gebundener Form aufgenommenen Phloroglucins 4.5 %, wobei der Verlust durch Abspaltung von Wasser nicht mit in Rechnung gesetzt worden ist.

Auf Grund dieser Beobachtung ist zu schließen, daß es sich hier um zwei verschiedene Reaktionen handelt: a) um die Bildung eines gefärbten Körpers; die Grenze dieser Reaktion wird bereits bei einer weniger als 1 % der Lignocellulose betragenden Phenolmenge erreicht, b) um die weitere Vereinigung mit dem Phenol, wobei sich eine Substanz bildet, die beim Waschen mit Wasser nicht wieder zerlegt wird.

Um die maximale Absorption des Phenols ermitteln zu können, haben wir die bekannte Umsetzung zwischen Phloroglucin und Furfurol in Gegenwart von 12-prozentiger Salzsäure zu einer einfachen volumetrischen Methode ausgestaltet, wobei wir zum Vergleich Lösungen von 0.4—0.5 % verwendeten und die Einwirkung bei 70° verlaufen ließen.

Wir fanden hierbei, daß Holzschliffpapier ein sehr empfindlicher Indicator ist, der mit Phloroglucin noch in Lösungen von 1 : 30000 eine sichtbare Färbung gibt.

Bezüglich der Einzelheiten dieser Methode haben wir uns die erschöpfende Untersuchung von E. Kröber[1]) zunutze gemacht. Da diese Methode für technische Untersuchungen von Interesse sein dürfte, so soll eingehender über sie in einem technischen Journal Mitteilung gemacht werden; hier genüge der Hinweis, daß sie uns in den Stand setzte, rasch und innerhalb einer Fehlergrenze von 0.5 % die Phenolmenge zu bestimmen, die bei den einzelnen Versuchen verbraucht wurde. Bei der Anwendung dieser Methode vermieden wir die erheblicheren Irrtümer, die infolge des Gewichtsverlustes der Lignocellulosen beim Behandeln mit Reagenzien und dem sich daran

---

[1]) Journ. für Landwirtsch. **1901**, 379.

anschließenden, erschöpfenden Auswaschen nicht zu umgehen sind, während wir mit ihrer Hilfe in die Lage kamen, die tatsächliche Maximalmenge des aus der Lösung absorbierten Phenols mit ausreichender Genauigkeit festzustellen.

Die in der nachstehenden Tabelle vereinigten Zahlen sind unter Benutzung dieser Methode erhalten worden.

	Maximale Menge des absorbierten Phloroglucins, in Prozenten des Faserstoffs:
Nadelholzschliff	6.71, 6.63,
Jutefaser	4.23, 4.20, 4.34,
Holzcellulose (Sulfit)	0.75,
Esparto-Cellulose	0.50,
Baumwoll-Cellulose	0.20.

Aus diesen Ziffern geht mit völliger Deutlichkeit hervor, daß nunmehr eine quantitative technische Methode zur Bestimmung von Nadelholzschliff gefunden worden ist, die sich frei von den Fehlern erweist, welche von einem colorimetrischen Verfahren nicht zu trennen sind. Das neue Verfahren ist aber auch mit Nutzen bei der Lösung von Konstitutionsfragen zu verwenden; als Beweis hierfür mögen die folgenden Zahlen gelten, die mit zwei gut charakterisierten Derivaten der Lignocellulose, nämlich der chlorierten und der acetylierten Jutefaser, erhalten worden sind.

	Phloroglucin-Absorption in Prozenten	
	des Derivats	der ursprünglichen Substanz
vollständig chlorierte Jute, durch Aufnahme von 8% Chlor entstanden	3.9	4.0
acetylierte Jute, acetyliert bis zu 29% Gewichtszunahme	3.5	4.54

(in beiden Fällen zeigte sich keine Farbenreaktion).

Aus diesem Ergebnis ziehen wir den Schluß, daß die Konstitution des Lignonkomplexes in der Jute weder bei der Chlorierung noch bei der Acetylirung eine wesentliche Veränderung erleidet. Das Verschwinden der Farbenreaktion steht im Einklang mit der Anschauung, daß diese auf ein Nebenprodukt aus der Furfuralreihe zurückzuführen ist, welches infolge des Vorhandenseins einer freien CHO-Gruppe sich mit dem Acetylrest zu vereinigen vermag.

Das bisher von uns gesammelte experimentelle Material hat uns des weiteren auch bereits den Nachweis ermöglicht, daß diese selbe Reaktion mit Phloroglucin in Wirklichkeit ein synthetischer Vorgang

ist, der mit der typischen Chinongruppe des Lignons in Zusammenhang steht. Hierbei ist auch bemerkenswert, daß sich keine Beziehung zu der Menge der Furfurol liefernden Bestandteile der Lignocellulose erkennen ließ.

Im Vergleich mit den in der Gruppe der Cellulosen auftretenden, nur geringfügigen Unterschieden erscheinen die bei dem Esparto (Alfa)-Cellulose und der Holzcellulose erhaltenen Zahlen als beeinflußt durch Reste von Lignon-Bestandteilen.

Da aber die Cellulosen durch Hydrolyse zum Teil unter Freiwerden von Aldehydgruppen gespalten werden, über deren Menge man sich durch Bestimmung des Reduktionsvermögens gegenüber Kupferlösungen unterrichten kann [1]), so ergänzten wir die obige Tabelle noch durch die Einfügung von zwei typischen extremen Hydrocellulosen, die mittels Chlorwasserstoffgas dargestellt worden waren.

	maximale Menge des absorbierten Phloroglucins
Hydrocellulose (Baumwolle)	0.42
Hydrolignocellulose (Jute)	4.45

Die sich hiernach ergebende Zunahme über das Normale hinaus steht in keiner Beziehung zu der sehr erheblichen Vergrößerung der Zahl von freien Aldehydgruppen.

Bei der Erwähnung dieser Erscheinung sei daran erinnert, daß die Carbonylgruppen in den Aldehyden der Zuckergruppe ganz verschiedene Reaktionsbedingungen erfordern, wenn sie eine Kondensation unter Bildung unlöslicher Produkte erleiden sollen [2]).

b) Reaktionen der Lignocellulose mit Basen.

Anilin und seine Homologen geben mit den Lignocellulosen sehr charakteristische Farbenreaktionen, deren Nuance man durch die Einführung von negativen Substituenten modifizieren kann; so rufen u. a. auch die Nitro-aniline, von welchen vor kurzem die *p*-Verbindung als in dieser Hinsicht besonders brauchbar empfohlen worden ist [3]), mit den Lignocellulosen eigentümliche, tief rote Färbungen hervor.

Ein ähnliches Verhalten zeigt sich auch bei den Diaminen, und zwar muß hier als die am besten bekannte Farbenreaktion die vom Dimethyl-*p*-phenylendiamin hervorgerufene gelten. Wurster [4]) führt in seinen ersten Mitteilungen über diesen Gegenstand das Eintreten der Reaktion auf den in den Lignocellulosen vorhandenen ak-

[1]) C. G. Schwalbe, diese Berichte **40**, 1347 [1907].
[2]) C. Councler, diese Berichte **28**, 24 [1895].
[3]) Wheeler, diese Berichte **40**, 1888 [1907].
[4]) Diese Berichte **19**, 3217 [1886]; **20**, 808 [1887].

tiven Sauerstoff zurück; es scheint jedoch nicht zweifelhaft zu sein, daß die betreffende Farbenerscheinung lediglich die Wirkung nur eines der zahlreichen Faktoren darstellt, die, wie auch Wurster[1]) später erkannt hat, beim Zustandekommen des komplexen Resultates mitwirken.

Wir haben die Reaktion mit der Dimethylbase einer quantitativen Prüfung unterzogen, um ihren allgemeinen Charakter festzustellen und in Zusammenhang damit über die Tiefe der sich entwickelnden Färbungen Versuche anzustellen.

Vier verschiedene Proben von Fichtenholzmehl, von welchen jede lufttrocken 1 g wog, wurden mit 0.005, 0.01, 0.02 und 0.05 g salzsaurem Dimethyl-*p*-phenylendiamin, und zwar gelöst in 20 ccm einer 5-prozentigen Natriumacetat-Solution, zur Umsetzung gebracht. Ein weiteres Gramm derselben Substanzproben diente zur Ausführung eines blinden Versuchs, da die angewendeten Holzmehle stickstoffhaltige Bestandteile enthielten. Die Intensität der sich einstellenden Färbung erwies sich als proportional der Menge der ursprünglich angewandten Base.

Nach 16 Stunden enthielten alle Flüssigkeitsproben noch einen Überschuß an Base und gaben mit von neuem hinzugesetzter Lignocellulose wiederum Färbungen, deren Stärke ebenfalls der zum Versuch benutzten Basenmenge entsprach. Das erhaltene gefärbte Produkt wurde gründlich mit Wasser gewaschen und dann der Stickstoffgehalt ohne voraufgehendes Trocknen des Materials ermittelt.

Hierbei ergaben sich die folgenden Zahlen, die jedoch bereits mit Rücksicht auf den beim Kontrollversuch gefundenen Stickstoffgehalt berichtigt sind:

Menge des angewendeten Hydrochlorids in Prozenten der Lignocellulose	Prozentuale Menge des gebundenen Stickstoffs im Produkt	Äquivalente Dimethyl-*p*-phenylendiamin
0.5	0.026	0.14
1.0	0.056	0.28
2.0	0.112	0.56
5.0	0.490	2.45

Will man diese prozentualen Mengen auf die wasserfreie Lignocellulose beziehen, so muß man die aufgeführten Zahlen mit 1.1 multiplizieren.

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **22**, 824 [1903].

Aus den mitgeteilten Resultaten geht deutlich hervor, daß die Reaktionen der Lignocellulosen mit den in Rede stehenden Basen in erster Linie nicht Reaktionen der eigentlichen Lignocellulosen, sondern der aldehydartigen Nebenprodukte bezw. derjenigen Gruppen sind, die Neigung haben, die Konstitution von Aldehyden anzunehmen.

Bezüglich des quantitativen Verlaufs ähneln die hier besprochenen Umsetzungen in gewisser Beziehung den Erscheinungen bei den Färbeprozessen; d. h. die Farbbäder werden nicht erschöpft, und die sich am Schluß einstellende Verteilung der Base zwischen der Lignocellulose und der Lösung stellt ein Gleichgewicht dar, das im besonderen durch die Konzentration und andere mitwirkende physikalische Bedingungen bestimmt erscheint.

Phenylhydrazin.

Die Umsetzung mit dieser Base zeigt den gleichen allgemeinen Typus, nur findet hier in der ersten Phase eine vollkommene Absorption durch die Vereinigung mit der Lignocellulose statt. Dies wird durch die folgenden Zahlen illustriert:

Angewendetes Phenylhydrazin, in Prozenten der Lignocellulose:	Absorbiertes Phenylhydrazin:
0.5	0.5
1.0	0.9
2.0	1.6
5.0	2.5

Die an dieser Reaktion teilnehmenden aldehydischen Bestandteile scheinen die gleichen zu sein, die sich auch mit dem Phloroglucin zu gefärbten Produkten verbinden, denn die Lignocellulosen färben sich nach der Behandlung mit Phenylhydrazin mit dem Phloroglucin erst dann wieder, wenn sie zuvor einer langen Einwirkung der das Phenol enthaltenden sauren Flüssigkeit ausgesetzt werden; die nunmehr in den Lösungen wieder auftretenden Färbungen sind das Resultat einer allmählich fortschreitenden Spaltung der Phenylhydrazone.

Obwohl dies bereits a priori zu erwarten ist, so sei doch noch hervorgehoben, daß die mit Hilfe des Phenylhydrazins hergestellten synthetischen Produkte, in denen man wohl nichts anderes als wirkliche Phenylhydrazone zu vermuten haben wird, widerstandsfähiger sind, als die mit den Monamin- und Diaminbasen erhaltenen Derivate, die durch hydrolytisch wirkende Mittel, wie Säuren oder Basen, leicht wieder gespalten werden können. Dagegen sind die Phloroglucide sehr resistent. Beim Kochen mit verdünnten Alkalien werden sie nicht gespalten, was in Übereinstimmung steht mit den durch die vorliegende Arbeit bekannt gewordenen quantitativen Verhältnissen.

Hydroxylamin.

Auch mit dieser Base setzen sich die Lignocellulosen unter Veränderung der Färbung um, und zwar kann diese Veränderung allgemein als ein teilweises Bleichen bezeichnet werden. Wir haben die sich hier abspielenden Vorgänge noch nicht in quantitativer Richtung verfolgt, möchten jedoch bereits erwähnen, daß durch die eintretende Vereinigung mit dem Hydroxylamin die Fähigkeit zum Geben von Färbungen mit Anilin oder Diaminen aufgehoben wird. Der Wiedereintritt der Phloroglucinreaktion in der ursprünglichen Stärke wird auch hier nur ermöglicht durch ein voraufgehendes längeres Digerieren der Produkte mit dem sauren Reagens.

Nach den voranstehend mitgeteilten Ergebnissen kann es nicht zweifelhaft sein, daß die Phloroglucide der Lignocellulosen gut charakterisierte Derivate dieser Körperklasse darstellen und uns in den Stand setzen, die reaktiven Gruppen des Lignonkomplexes festzulegen. Wir hoffen demgemäß, unter Benutzung der genannten Derivate in die Lage zu kommen, gewisse Umwandlungen der Lignocellulosen in verwandte Produkte untersuchen zu können, ohne befürchten zu müssen, daß auch hierbei die gleichen Komplikationen eintreten, welche den Gegenstand bis jetzt zu einem experimentell so ungewöhnlich schwierigen gemacht haben.

In einer späteren Mitteilung wollen wir dann die Ergebnisse unserer inzwischen weiter fortgeführten Untersuchungen über die Konstitution der Lignocellulosen bekannt geben.

---

438. P. Pfeiffer: Diaquo-tetrammin-chromisalze.

(Eingegangen am 27. Juni 1907.)

Von den Gliedern der Übergangsreihe zwischen den violetten Chromsalzhydraten und den Hexamminchromsalzen:

$$[Cr(OH_2)_6]X_3 \qquad [Cr(NH_3)(OH_2)_5]X_3$$
$$[Cr(NH_3)_2(OH_2)_4]X_3 \qquad [Cr(NH_3)_3(OH_2)_3]X_3$$
$$[Cr(NH_3)_4(OH_2)_2]X_3 \qquad [Cr(NH_3)_5(OH_2)]X_3 \qquad [Cr(NH_3)_6]X_3,$$

fehlen noch zwei, nämlich die Pentaquo-monamminsalze und die Diaquotetramminsalze. Über die Darstellung und die Eigenschaften der letzteren soll im Folgenden berichtet werden. Sie fügen sich vollständig in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften in das Wernersche System ein und bildet ihre Existenz eine weitere Stütze für die Theorie der Metallhydrationen.

Zur Darstellung der Diaquotetramminsalze geht man zweckmäßig von dem zuerst von Cleve und Jörgensen untersuchten Chloroaquotetramminchlorid, $[Cr(NH_3)_4(OH_2)Cl]Cl_2$, aus, für dessen Gewinnung ich vor kurzem eine etwas bequemere Methode angeben konnte[1]). Behandelt man dasselbe unter bestimmten Bedingungen in wäßriger Lösung mit Pyridin und Natriumdithionat, so erhält man ein bordeauxrotes Salz der Formel $[Cr(NH_3)_4(OH_2)(OH)]S_2O_6$, also ein Hydroxoaquotetramminchromdithionat[2]). Aus diesem basischen Salz lassen sich nun durch Einwirkung von Mineralsäuren verhältnismäßig leicht die gesuchten Diaquotetramminsalze gewinnen. Verreibt man z. B. das Dithionat mit konzentrierter Salzsäure, so entsteht ein ziegelrotes krystallinisches Pulver, welches in Wasser spielend mit oranger Farbe löslich ist. Aus dieser Lösung fällt mit konzentrierter Salzsäure reines Diaquotetramminchlorid $[Cr(NH_3)_4(OH_2)_2]Cl_3$ aus. Der Bildungsprozeß geht so vor sich, daß ein Molekül Salzsäure addiert und gleichzeitig der S_2O_6-Rest durch zwei Cl-Atome substituiert wird. Ganz analog wird auch das Diaquotetramminbromid $[Cr(NH_3)_4(OH_2)_2]Br_3$ erhalten.

Die Diaquotetramminsalze stellen orangerote bis ziegelrote, krystallinische Pulver dar, die in Wasser außerordentlich leicht mit oranger Farbe und saurer Reaktion löslich sind und aus der wäßrigen Lösung bei freiwilliger Verdunstung des Lösungsmittels in orangeroten Tafeln auskrystallisieren. Berücksichtigt man nun, daß die Hexamminsalze gelb, die Aquopentamminsalze orangegelb, die Triaquosalze blaßrot, die Tetraquosalze violettrot und die Hexaquosalze blauviolett gefärbt sind, so sieht man, daß die Diaquosalze mit ihrer ziegelroten bis orangeroten Farbe gut in das Wernersche System hineinpassen. Die Farbe vertieft sich ganz systematisch von den Hexamminsalzen zu den Hexaquosalzen.

In Übereinstimmung mit den angegebenen Konstitutionsformeln verhalten sich in den beiden Diaquosalzen alle drei Halogenatome als Ionen; durch Silbernitrat wird auch bei 0° sämtliches Halogen sofort als Halogensilber ausgefällt, ohne daß irgend eine Farbenänderung zu konstatieren wäre; hierdurch unterscheiden sich die Diaquosalze scharf von den um ein Molekül Wasser ärmeren Acidoaquoverbindungen $[Cr(NH_3)_4OH_2Cl]Cl_2$ und $[Cr(NH_3)_4(OH_2)Br]Br_2$, in denen nur zwei Halogenatome Ionencharakter besitzen.

---

[1]) Pfeiffer, diese Berichte **38**, 3594 [1905].

[2]) Dieser Vorgang ist so aufzufassen, daß das direkt gebundene Chlor-Atom durch Einschiebung eines Wasser-Moleküls ionisiert wird und daß dann durch die Einwirkung des Pyridins ein Molekül Salzsäure abgespalten wird. Das so entstandene Hydroxoaquotetramminradikal fällt in Form des schwer löslichen Dithionats aus.

Zur Veranschaulichung der nahen Verwandtschaft der Diaquosalze mit den Hexammin- und Aquopentamminsalzen sei besonders auf folgende Reaktionen hingewiesen: Die Aquopentamminhalogenide gehen nach der Untersuchung von Christensen[1]) leicht unter Wasserverlust in die Acidopentamminsalze über; ebenso zeigen die neuen Diaquotetramminsalze große Tendenz, schon beim Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur, Wasser abzuspalten; hierbei entstehen unter Änderung der Farbe von ziegelrot nach rotviolett die bekannten Acidoaquotetramminsalze:

$$[Cr(NH_3)_4(OH_2)_2]X_3 \rightarrow [Cr(NH_3)_4(OH_2)X]X_2.$$

Dieser Prozeß wurde speziell beim Diaquochlorid genauer verfolgt. Während das Diaquochlorid selbst mit $(NH_4)_2SO_4$ keine Fällung gibt, bildet sich nach 1—2-wöchentlichem Lagern der Substanz in reichlicher Menge das charakteristische Chloroaquosulfat, $[Cr(NH_3)_4(OH_2)Cl]SO_4$.

Besonders bemerkenswert ist ferner die Eigenschaft des Hexammin- und Aquopentamminradikals, saure Nitrate zu geben, denen die Formeln $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_4H$ und $[Cr(NH_3)_5(OH_2)](NO_3)_4H$ zukommen. Auch vom Diaquotetramminchrom konnte leicht das ganz analog zusammengesetzte saure Nitrat $[Cr(NH_3)_4(OH_2)_2](NO_3)_4H$ dargestellt werden.

Das Studium der Einwirkung von Pyridin auf das Diaquobromid ergab einen neuen Beitrag zur Chemie der Hydroxometallsalze. Durch dieses Reagens wird dem Bromid ein Molekül Bromwasserstoff entzogen, und es entsteht ein in Wasser gut lösliches bordeauxrotes Salz der Formel $[Cr(NH_3)_4(OH_2)(OH)]Br_2$, welches man als Hydroxoaquotetramminchrombromid bezeichnen muß.

Dieses Hydroxobromid zeigt in wäßriger Lösung keine alkalische Reaktion und gibt auch mit Silbernitrat keine Silberoxyd-Abscheidung. Die Hydroxylgruppe hat also keinen Ionencharakter. Bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf diesen Körper sind, je nachdem ob Substitution von Hydroxyl durch Brom oder Addition eines Moleküls Bromwasserstoff erfolgt, zwei ganz verschiedene Verbindungen zu erwarten; im ersteren Falle sollte Bromoaquotetramminbromid, $[Cr(NH_3)_4(OH_2)Br]Br_2$, im letzteren Falle das Diaquobromid, $[Cr(NH_3)_4(OH_2)_2]Br_3$, entstehen. Wie das Experiment nun zeigt, bildet sich bei dieser Reaktion glatt das Anlagerungsprodukt; erst beim Lagern geht dieser Körper, wie schon oben betont, unter Verlust eines Wasser-Moleküls in das »Substitutionsprodukt« $[Cr(NH_3)_4(OH_2)Br]Br_2$ über, indem gleichzeitig Funktionswechsel eines Brom-

[1]) Christensen, Journ. für prakt. Chem. [2] **23**, 26.

atoms erfolgt. Wir haben also folgende gegenseitigen Beziehungen der einzelnen Körper:

$$\left[(H_3N)_4Cr \begin{matrix} OH \\ OH_2 \end{matrix}\right]Br_2 \rightleftharpoons \left[(H_3N)_4Cr \begin{matrix} OH_2 \\ OH_2 \end{matrix}\right]Br_3 \rightarrow \left[(H_3N)_4Cr \begin{matrix} Br \\ OH_2 \end{matrix}\right]Br_2.$$

Genau dasselbe Verhalten wie das Hydroxobromid zeigt auch das im Anfang erwähnte Hydroxodithionat, $[Cr(NH_3)_4(OH_2)(OH)]S_2O_6$. Auch dieser Körper addiert ein Molekül Säure an die Hydroxylgruppe unter Bildung eines Diaquosalzes.

Derartige Metallhydroxyde, die mit Säuren Salze durch Addition und nicht durch Substitution erzeugen, sind von mir vor kurzem zum erstenmal in der Dipyridinchromreihe aufgefunden und näher beschrieben worden[1]); sie existieren nach obigem auch in der Tetramminchromreihe. Berücksichtigt man nun weiterhin, daß sie, wie binnen kurzem gezeigt werden soll, auch in der Äthylendiamminchromreihe dargestellt werden können, daß ferner, nach den Mitteilungen von A. Werner[2]), solche Hydroxokörper mit all ihren charakteristischen Eigenschaften auch zahlreich unter den Kobaltsalzen und Rutheniumsalzen vertreten sind, so kann man wohl jetzt schon erkennen, daß die additive Salzbildung bei Metallhydroxyden nicht etwa eine Ausnahmereaktion darstellt, sondern ein häufig auftretender, besonders charakteristischer Fall derselben ist.

Experimentelles.

1. Hydroxo-aquo-tetrammin-chromdithionat, $[Cr(NH_3)_4(OH_2)(OH)]S_2O_6$.

Als Ausgangsprodukt dient das Chloroaquochlorid, $[Cr(NH_3)_4(OH_2)(Cl]Cl_2$, dessen zweckmäßige Darstellung diese Berichte **38**, 3594 [1905] angegeben ist. 1 g desselben wird mit 5 ccm Wasser erwärmt (nicht gekocht!) bis Lösung eingetreten ist. Dann läßt man die Flüssigkeit erkalten und gibt 0.7 ccm Pyridin und überschüssiges Natriumdithionat hinzu. Innerhalb etwa einer Stunde krystallisiert das gesuchte Hydroxodithionat in roten Krystallen aus. Man saugt das Gemenge von Hydroxodithionat und überschüssigem Natriumdithionat ab und trennt die beiden Körper durch häufiges Schlämmen mit Wasser. Es bleibt so schließlich reines basisches Dithionat zurück und zwar durchschnittlich in einer Menge von etwa 0.25 g. Da nun das Chloroaquochlorid über das Dihydroxochlorid, $[CrPy_2(OH_2)_2(OH)_2]Cl$, aus grünem Chromchloridhydrat dargestellt wird, so muß man auf Grund der früheren Ausbeuteangaben zur Gewinnung von 1 g Hydroxodithionat etwa 60 g Chromchloridhydrat anwenden.

[1]) Diese Berichte **39**, 1864 [1906].

[2]) Diese Berichte **40**, 272, 468, 2614 [1907].

Voraussetzung zum Gelingen der Darstellung ist vor allem die Reinheit des Chloroaquochlorids; ist dasselbe mit NH_4Cl verunreinigt, so sinkt die Ausbeute auf minimale Beträge. Als statt Pyridin Kaliumhydroxyd genommen wurde, entstand überhaupt kein basisches Dithionat.

Das Hydroxodithionat stellt kompakte, bordeauxrote, glänzende, kleine Krystalle dar. Sie sind in Wasser schwer mit rosa Farbe löslich. Mit Mineralsäuren schlägt die Lösungsfarbe unter Bildung von Diaquosalzen in gelbstichigrot um. Gegen gutes Lackmuspapier reagiert die wäßrige Lösung neutral; läßt man sie etwa 2 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so hat sich ein violettes Pulver abgesetzt; mit festem Jodkalium oder einer konzentrierten wäßrigen Lösung desselben gibt sie keine Fällung. Das basische Dithionat ist gut löslich in einer wäßrigen Chlorammonium- oder Ammoniumsulfatlösung; in verdünnter Salpetersäure löst es sich mit der typischen Farbe der Diaquosalze; diese Lösung gibt mit Silbernitrat keine Fällung, ein Beweis, daß das Hydroxodithionat chlorfrei ist. Verreibt man das feste Dithionat mit Mineralsäuren, so verwandelt es sich in ein krystallinisches Pulver der entsprechenden Diaquosalze.

Analyse (über Phosphorsäureanhydrid fand keine Abnahme statt).

0.1226 g Sbst.: 0.0292 g Cr_2O_3. — 0.1124 g Sbst.: 0.0268 g Cr_2O_3. — 0.1182 g Sbst.: 19.4 ccm N (20°, 728 mm). — 0.1534 g Sbst.: 24.8 ccm N (19°, 727 mm). — 0.1620 g Sbst.: 0.2355 g $BaSO_4$.

Ber.	Cr 16.53,	N 17.71,	S 20.31.
Gef.	» 16.31, 16.32,	» 18.16, 18.08,	» 19.96.

2. Diaquo-tetrammin-chromichlorid, $[Cr(NH_3)_4(OH_2)_2]Cl_3$.

Zur Darstellung des Diaquochlorids überschichtet man das Hydroxodithionat mit konzentrierter Salzsäure und preßt die orangerot gewordene Masse auf einer Tonplatte ab. Das entstandene Produkt löst man in möglichst wenig Wasser, filtriert und versetzt das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure. Es bildet sich so reines Diaquochlorid in guter Ausbeute in Form eines ziegelroten krystallinischen Pulvers.

Das Diaquochlorid gleicht äußerlich, in Farbe und Löslichkeit, durchaus dem Diaquobromid. Es ist in Wasser spielend mit tieforanger Farbe löslich; die Lösung reagiert ausgesprochen sauer. Gibt man zur konzentriert-wäßrigen Lösung eine Lösung von Kobalticyankalium, so beobachtet man die allmähliche Ausscheidung von schön orangeroten, durchsichtigen, kompakten Krystallen, die unter dem Mikroskop rhombische Seiten erkennen lassen. Durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure zur wäßrigen Lösung des Diaquochlorids entstehen pulvrige, ziegelrote Niederschläge. Löst man das Chlorid bei 0° in 10-prozentiger Salpetersäure und gibt

zur frisch bereiteten Lösung eine kalte Lösung von Silbernitrat, so wird sofort der gesamte Chlorgehalt als Chlorsilber ausgefällt. Die Farbe des Chlorsilber-Filtrats stimmt vollständig mit der ursprünglichen Lösungsfarbe überein.

Aus der konzentrierten wäßrigen Lösung des Diaquochlorids fällt mit überschüssigem Pyridin rotes, aus kleinen Kryställchen bestehendes Hydroxoaquochlorid aus, welches seinem Aussehen und seinen Eigenschaften nach mit dem analysierten und genauer untersuchten Hydroxoaquobromid übereinstimmt. Durch konzentrierte Salzsäure verwandelt sich das Hydroxochlorid wieder in das ziegelrote Diaquochlorid.

Über die Umwandlung des Diaquochlorids in das Chloroaquochlorid, $[Cr(NH_3)_4(OH_2)Cl]Cl_2$, wurde folgendes beobachtet. Während eine konzentrierte wäßrige Lösung des Diaquochlorids beim sofortigen Verdunsten unverändertes Diaquosalz in Form durchsichtiger, orangefarbener Täfelchen abscheidet, krystallisieren aus einer einige Tage alten Lösung die rotvioletten Kryställchen des Chloroaquochlorids aus. Läßt man festes Diaquochlorid einige Tage lang im Chlorcalcium-Exsiccator liegen, so verändert sich seine Farbe nach rotviolett hin. Mit wenig Wasser verrieben, bleibt dann ein rotviolettes Pulver zurück, das sich in mehr Wasser mit der Farbe der Chloroaquosalze löst; aus dieser Lösung fällt durch Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$ ein roter krystallinischer Niederschlag aus, von der Farbe und dem sonstigen Aussehen des Chloroaquosulfats, $[Cr(NH_3)_4(OH_2)Cl]SO_4$. Als eine andere Probe des ziegelroten Diaquochlorids etwa 4 Wochen lang in einem geschlossenen Glas vor Licht geschützt, aufbewahrt worden war, war die Farbe des Salzes völlig violettstichig rot geworden; aus der violettroten Lösung des umgewandelten Salzes entstand mit $(NH_4)_2SO_4$ in guter Ausbeute wiederum Chloroaquosulfat.

Analyse des Diaquochlorids (das Salz wurde über Chlorcalcium + Natronkalk getrocknet):

0.1062 g Sbst.: 0.0312 g Cr_2O_3. — 0.1151 g Sbst.: 0.1883 g AgCl. — 0.1258 g Sbst.: 24.4 ccm N (21°, 730 mm).

Ber. Cr 19.84, Cl 40.56, N 21.33.
Gef. » 20.11, » 40.45, » 21.63.

Analyse des aus dem Umwandlungsprodukt gewonnenen Chloroaquosulfats (es wurde vor der Analyse nicht umkrystallisiert):

0.1003 g Sbst.: 0.0504 g AgCl.

Ber. Cl 13.15. Gef. Cl 12.42.

3. Diaquo-tetrammin-chromibromid, $[Cr(NH_3)_4(OH_2)_2]Br_3$.

Verreibt man das Hydroxoaquodithionat mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, so geht die bordeauxrote Farbe bald in orangerot über. Man preßt dann die entstandene Masse auf einer Tonplatte ab. Den Tonplatte-Rückstand löst man in wenig Wasser, filtriert und fällt das orangefarbene Filtrat mit kon-

zentrierter Bromwasserstoffsäure. Es entsteht ein reichlicher, ziegelroter, krystallinischer Niederschlag, dessen Mutterlauge fast farblos ist. Der Niederschlag wird abgesaugt, wiederum in Wasser gelöst und mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure wieder ausgefällt. Man erhält so analysenreines Diaquobromid in Form eines ziegelroten, krystallinischen Pulvers, dem Diaquochlorid in Farbe und sonstigem Aussehen zum Verwechseln ähnlich. In schönen, kleinen, durchsichtigen Täfelchen von orangeroter Farbe entsteht das Salz, wenn man die konzentrierte wäßrige Lösung des krystallinischen Pulvers unter einer Glasglocke neben ein Schälchen mit rauchender Bromwasserstoffsäure stellt. Man trocknet das Bromid auf einer Tonplatte in einem mit Chlorcalcium und Natronkalk versehenen Exsiccator; das Bromid darf nicht mit Alkohol gewaschen werden, da es dann allmählich, auch im Chlorcalciumexsiccator, in der Tonplatte verschwindet.

Das Diaquobromid ist in Wasser spielend mit tieforanger Farbe löslich. Die wäßrige Lösung reagiert ausgesprochen sauer; mit konzentrierter Salzsäure gibt sie sofort eine mikrokrystallinische, orangerote Fällung. Versetzt man sie mit Pyridin, so schlägt die Farbe nach rot um, und es fällt bald ein rotes krystallinisches Pulver von Hydroxoaquobromid aus. Eine bei 0° hergestellte, frisch bereitete Lösung des Diaquobromids in 10-prozentiger Salpetersäure gibt mit einer kalten Silbernitratlösung sofort quantitative Fällung von Bromsilber.

Schon nach etwa 3 Tagen ist das feste Diaquobromid partiell in das Bromoaquobromid übergegangen; nach mehreren Wochen ist es ganz rotviolett geworden. Es löst sich dann in Wasser, weit schwieriger als das ursprüngliche Salz, mit rotvioletter Farbe. Aus der entstandenen Lösung fällen konzentrierte Salzsäure und Bromwasserstoffsäure krystallinische, violettrote Niederschläge der betreffenden Bromoaquosalze.

Analyse (die Substanz wurde drei Stunden lang über Chlorcalcium + Natronkalk getrocknet).

0.1116 g Sbst.: 0.0212 g Cr_2O_3. — 0.1304 g Sbst.: 0.1862 AgBr.

Ber. Cr 13.15, Br 60.59.
Gef. » 13.01, » 60.76.

4. Hydroxo-aquo-tetrammin-chromibromid, $[Cr(NH_3)_4(OH_2)(OH)]Br_2$.

Zur Darstellung des Hydroxoaquobromids geht man vom Diaquobromid aus. Man gibt zur konzentrierten, wäßrigen Lösung desselben überschüssiges Pyridin. Es scheidet sich dann das basische Bromid fast quantitativ in roten Kryställchen aus.

Das basische Bromid stellt kleine, glänzende, rote Blättchen dar, die in Wasser spielend mit schön roter Farbe löslich sind. Die wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmuspapier nicht merklich alkalisch; mit $AgNO_3$ gibt sie einen weißen Niederschlag von AgBr, dem keine

Spur von Silberoxyd beigemengt ist. Hiernach muß also die Hydroxylionenkonzentration sehr gering sein. Beim Aufbewahren zersetzt sich die wäßrige Lösung unter Abscheidung eines violetten Pulvers; durch Zusatz von Mineralsäuren geht die rote Farbe der Lösung in die orange der Diaquosalzlösungen über. Fügt man zu festem Hydroxoaquobromid konzentrierte Bromwasserstoffsäure, so bildet sich sofort quantitativ orangerotes Diaquobromid. Die konzentrierte, wäßrige Lösung des basischen Bromids gibt mit Natriumdithionat in reichlicher Menge schön bordeauxrote, kleine Nadeln von genau der Farbennuance und dem Verhalten des weiter oben beschriebenen Hydroxoaquodithionats; mit Jodkalium bilden sich in reichlicher Menge kleine, glänzende, rote Nädelchen, die wahrscheinlich das entsprechende Hydroxoaquojodid darstellen.

0.1136 g Sst.: 0.0273 g Cr_2O_3. — 0.1434 g Sbst.: 0.1711 g AgBr.

Ber. Cr 16.53, Br 50.78.
Gef. » 16.44, » 50.77.

5. Saures Diaquo-tetrammin-chrominitrat, $[Cr(NH_3)_4(OH_2)_2](NO_3)_4H$.

Zur Darstellung des sauren Nitrats der Reihe wird das Hydroxoaquodithionat mit konzentrierter Salpetersäure übergossen. Es verwandelt sich dann das basische Salz unter Wärmeentwicklung in ein krystallinisches, orangefarbenes Pulver. Zur Reinigung löst man es in möglichst wenig Wasser und gibt zur Lösung einige Tropfen konzentrierter Salpetersäure. Das Nitrat krystallisiert dann bald, schneller beim Reiben, in analysenreiner Form aus.

Das saure Nitrat besteht aus leuchtend orangefarbenen, durchsichtigen, prismatischen Nadeln, die völlig schwefelfrei sind; in Wasser sind sie spielend leicht löslich. Verreibt man die Krystalle mit Alkohol, so werden sie unter Salpetersäure-Abgabe matt; dieselbe Zersetzung tritt allmählich ein, wenn die Krystalle auf einer Tonplatte an freier Luft liegen; bei diesem Vorgang verändert sich gleichzeitig die Farbe des Salzes nach rot hin.

Läßt man das saure Nitrat über Natronkalk im Vakuumexsiccator verwittern, so verliert es nach und nach nicht nur ein Molekül Salpetersäure, sondern auch noch ein Molekül Wasser unter Bildung eines Nitratonitrats. Der gewichtskonstante Rückstand ist rotgefärbt und löst sich schwieriger in Wasser als das ursprüngliche Nitrat. Aus der entstandenen Lösung wird durch Salpetersäure nicht wieder das charakteristische saure Nitrat gefällt, sondern ein pulvriger, roter Niederschlag.

Analyse: 0.2197 g Sbst. (1/2 Stunde lang auf einer Tonplatte getrocknet) nahmen im Vakuumexsiccator ab, um 0.0406 g = 18.4 %. Für 1 Mol. Sal-

petersäure berechnet 15.55 %, für 1 HNO_3 + 1 H_2O: 19.14 %. — 0.1289 g des Rückstands gaben 0.0299 g Cr_2O_3.

$[Cr(NH_3)_4(OH_2)(NO_3)](NO_3)_2$. Ber. Cr 16.07. Gef. Cr 15.88.

Meinem Assistenten, Hrn. R. Prade, spreche ich für seine eifrige Unterstützung meinen besten Dank aus.

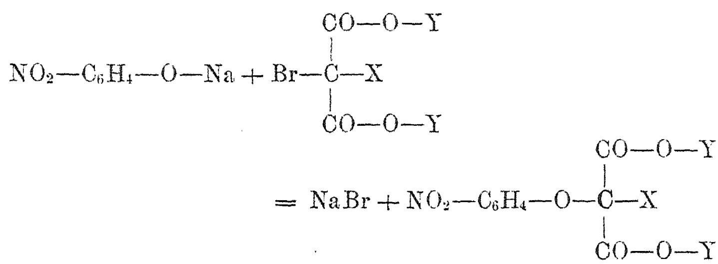
Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, im Juni 1907.

---

439. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen. LXX. Nitrophenoxymalonsäureester [1]).

[Mitteilung aus dem synthetischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]
(Eingegangen am 10. Juni 1907.)

Im folgenden sind 18 Kombinationen der Nitrophenoxyreste mit Malonsäurederivaten beschrieben. Der Verkettungsvorgang:



führte in 16 Fällen zu dem normalen, analysierbaren Umsetzungsprodukt. Abspaltung von Nitrophenol bezw. das Auftreten von ungesättigten Verbindungen ist nicht beobachtet worden. In denjenigen Fällen, in denen die Umsetzung quantitativ nur ungenügend eingetreten war, wurden die Ausgangsmaterialien wiedergewonnen. Die Natriumnitrophenolate wurden ebenso dargestellt bezw. getrocknet, wie bei den früher[2]) beschriebenen anderweitigen Umsetzungen. In einzelnen Fällen wurden auch die Kaliumnitrophenolate verwendet. Hierbei ist die Anwendung von Toluol geboten, während die Natriumsalze auch in siedendem Xylol gekocht werden können, ohne daß es zu störenden Nebenreaktionen kommt. Um die Verkettungshindernisse kennen zu lernen, variierte man mit siedendem Benzol, Toluol und Xylol in verschiedenen Konzentrationen der bromierten Ester die Zeiten der Einwirkung, so daß sich mit

---

[1]) LXIX. Abhandlung s. diese Berichte **39**, 3854 [1906].

[2]) Diese Berichte **33**, 1591 [1900].

genügender Sicherheit die unten gegebene dynamische Skala aufstellen ließ. Für $X = C_2H_5$, $Y = CH_3$ bezw. C_2H_5 ließen sich in der *ortho*-Kombination die Endprodukte nicht analysenrein gewinnen.

Zur Darstellung der Brommalonester wurden verwendet Kahlbaumsche Malonsäuredimethylester (Sdp. 176° bei 764 mm; 88 % destillierten von 175—177°). Der daraus auf dem üblichen Wege erhaltene Monobrommalonsäuredimethylester siedete bei 15 mm von 112.5—113°.

Ber. Br 37.91. Gef. Br 37.94.

Malonsäurediäthylester von Kahlbaum (Sdp. 191° bei 748 mm; 88 % destillierten von 190—192°) lieferte den bei 25 mm von 150—152° übergehenden Monobrommalonsäurediäthylester.

Ber. Br 33.48. Gef. Br 33.85, 33.77.

Die Alkylmalonsäureester wurden teils nach dem Conradschen Verfahren mittels Natriumalkoholat, teils nach dem neuen Michaelschen[1]) mittels Ätzkali dargestellt. Letztere Methode empfiehlt sich der Einfachheit wegen. Die Siedeintervalle waren die folgenden:

Methylmalonsäuredimethylester (b = 757 mm), 2.6 g (—170°), 21.1 g (—172°), 39.7 g (—174°), 9.9 g (—176°). Die Rektifikation ergab 62.7 g (171—175°) aus 100 g Malonester. Die Bromierung lieferte den

Methylbrommalonsäuredimethylester, farbloses Öl, Sdp. 101° bei 16 mm.

0.5914 g Sbst.: 26.4 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$.

$C_6H_9O_4Br$. Ber. Br 35.55. Gef. Br 35.55.

Methylmalonsäurediäthylester (nach Michael), b = 750 mm: 9.5 g (—185°), 17.5 g (—190°), 55 g (—192°), 5 g (—193°). Rektifikation: 75.5 g (190—193°) aus 100 g Malonester. Die Bromierung führte zum

Methylbrommalonsäurediäthylester[2]), Sdp. 115—116° bei 16 mm.

Ber. Br 31.62. Gef. Br 31.68, 32.03.

Äthylmalonsäuredimethylester (nach Michael). Die Ausbeute ist geringer als bei der Methylierung und betrug aus 100 g Malonester nach der II. Destillation: a) 45 g (178—182° bei 764 mm), b) 50 g (177—181° bei 756 mm). Sdp. 178—179°, farbloses Öl; spez. Gewicht 1.104 $\frac{4^0}{4^0}$ auf luftleeren Raum bezogen.

0.3235 g Sbst.: 0.6218 g CO_2, 0.2174 g H_2O.

$C_7H_{12}O_4$. Ber. C 52.50, H 7.50.
Gef. » 52.42, » 7.52.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **72**, 553 [1905].

[2]) S. Ruhemann, diese Berichte **26**, 2356 [1893]. Sdp. 115—118° bei ca. 15 mm.

Die Bromierung verlief normal. Äthylbrommalonsäuredimethylester ist ein farbloses Öl, Sdp. 111° bei 16 mm.

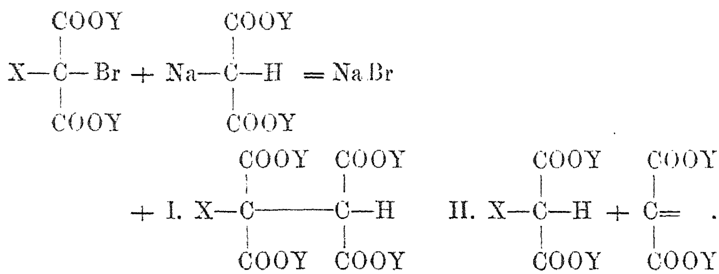
0.4829 g Sbst.: 20.0 ccm $^{n}/_{10}$ $AgNO_3$.

$C_7H_{11}O_4Br$. Ber. Br 33.47. Gef. Br 33.22.

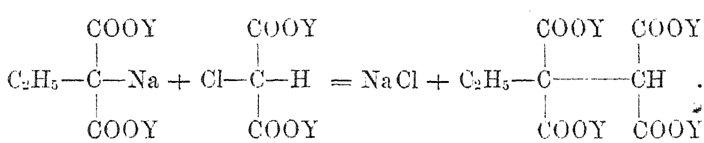
Äthylmalonsäurediäthylester (nach Michael). Zur Bromierung wurde die bei 748 mm von 195—200° aufgefangene Fraktion verwendet. Der Äthylbrommalonsäurediäthylester[1]) hatte Sdp. 115—119° bei 16 mm und die richtige Bromzahl.

Ber. Br 29.96. Gef. Br 30.11.

Die beiden Ruhemannschen Ester hatten sich früher nicht zu den normalen Verkettungsreaktionen (I) zwingen lassen, sondern die »Ausweichprodukte« (II) gegeben:



Der zuletzt formulierte Rest verdoppelte sich natürlich zum »Dicarbintetracarbonsäureester«. Andererseits hatte ich gemeinsam mit C. Rach[2]) gezeigt, daß ein Repräsentant der Formel I auf dem folgenden Weg erhältlich war:



Die weitere Aufklärung dieser Verhältnisse[3]) hatte dann ergeben, daß sich Chlor- und Brommalonester in alkoholischer Lösung verschieden, in Xylollösung aber gleich verhielten. Bei den folgenden Versuchen wurden alkoholische Lösungen ganz vermieden.

Aus den Umsetzungsprozenten, die bei den einzelnen Verbindungen aufgeführt sind, läßt sich folgende Reihe aufstellen, die mit dem günstigsten System beginnt und mit dem ungünstigsten schließt.

---

[1]) Ruhemann (l. c.). Sdp. 125° bei ca. 10 mm.

[2]) Diese Berichte **17**, 2785 [1884].

[3]) C. A. Bischoff, diese Berichte **29**, 1514 [1896].

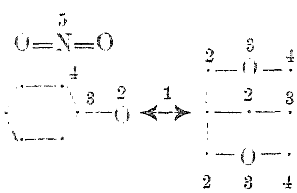
$NO_2.C_6H_4.O$ ist durch *o* (*ortho*), *m* (*meta*) *p* (*para*) abgekürzt. Dann folgt der Substituent X und schließlich der für Y.

				Benzol nach 9 Std.		Xylol nach 20 Std.		Xylol			Xylol			Schmp. °
				Mol.	%	Mol.	%	Mol.	Std.	%	Mol.	Std.	%	
I	*m*-	H	CH_3	0.07	79	0.25	96	—	—	—	—	—	—	100
II	*m*-	H	C_2H_5	0.07	79	0.25	94[1]	1	20	98	—	—	—	78
III	*m*-	CH_3	CH_3	0.07	32	0.35	95	1	1½	83	—	—	—	94
IV	*m*-	CH_3	C_2H_5	0.07	37	0.35	92	1	4	88	—	—	—	fl.
V	*p*-	H	CH_3	0.07	23	0.35	93	—	—	—	—	—	—	101
VI	*p*-	H	C_2H_5	0.07	21	0.35	94	—	—	—	—	—	—	86
VII	*o*-	H	CH_3	0.17	6	0.35	90	0.8	13	94	—	—	—	123
VIII	*o*-	H	C_2H_5	0.2	5	0.35	80	0.54	25	92	—	—	—	116–118
IX	*p*-	CH_3	CH_3	0.07	1	0.35	83	2	30	94	—	—	—	174
X	*m*-	C_2H_5	CH_3	0.07	3	0.35	71	2	20	97 98	—	—	—	95–96
XI	*p*-	CH_3	C_2H_5	0.07	1	0.35	54	2	20	91 96	—	—	—	141–142
XII	*m*-	C_2H_5	C_2H_5	0.07	7	0.35	45	1	4	62	2	20	71	fl.
XIII	*o*-	CH_3	CH_3	0.07	0	0.35	17	2	40	77	2	20	71	75–76
XIV	*o*-	CH_3	C_2H_5	0.07	0	0.35	17	2	36	81	4	40	92	118–119
XV	*p*-	C_2H_5	CH_3	0.07	1	0.35	6	2	40	73	4	40	82	173–174
XVI	*p*-	C_2H_5	C_2H_5	0.07	1	0.35	6	2	40	76	4	40	89	142
XVII	*o*-	C_2H_5	CH_3	0.07	0	0.35	2	2	40	61 66	4	40	76	—
XVIII	*o*-	C_2H_5	C_2H_5	0.07	0	0.35	1	2	40	56	4	40	88	—

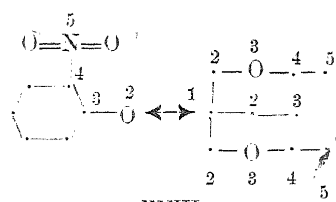
Die Umsetzungsprodukte sind wie früher ermittelt worden, durch die Titration des gebildeten Bromnatriums nach Volhard, nachdem die erkalteten Ansätze mit Wasser behandelt worden waren. Die Tabelle zeigt ein klares Bild von den drei die Umsetzung beeinflussenden konstitutionellen Faktoren, sowie vom Einfluß der Temperatur und der Molenkonzentration. Die normale Verkettungsreaktion stößt auf die größten Hindernisse in den *ortho*-Kombinationen XVII und XVIII. Bei Konzentrationen von 0.07 bezw. 0.25 Mol. macht die

[1]) Schon nach 6 Stunden erreicht.

Siedetemperatur des Benzols und die des Xylols keinen Unterschied, ebenso bei den analogen *para*-Kombinationen XV und XVI. Bei den *ortho*-Kombinationen mit X = Methyl sind dagegen schon Unterschiede von 17 % und bei allen übrigen Kombinationen viel größere, bis die Hindernisse, wie in der *meta*-Kombination I und II mit X = H, so klein werden, daß in Benzol nach 9 Stunden schon fast praktisch die Gesamtumsetzung erzielt wird. Die dritte Versuchsserie zeigt dann, daß bei Konzentrationen bis 2-*n*. in Xylol sich praktisch der Endzustand bei VIII—XI erzielen läßt, während für alle folgenden Kombinationen zu höheren Konzentrationen gegriffen werden mußte. Daß es bei den »dynamisch« ungünstigsten Systemen selbst nach 40-stündigem Kochen in 4-fach molarer Esterkonzentration nicht gelang, die Produkte:



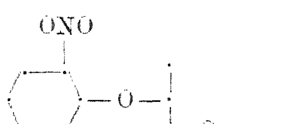
XVII.



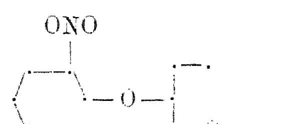
XVIII.

zu isolieren, hängt offenbar damit zusammen, daß gerade diese Systeme bei der langen Kochdauer sich leichter zersetzen, als die andern, die auch für die Verkettungen, wie z. B. *para*-Systeme günstiger gebaut sind. Interessant ist der Vergleich dieser Malonesterkombinationen mit den früher[1]) mitgeteilten Systemen der homologen Fettsäureester:

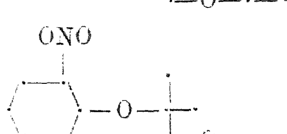
A. 99 %



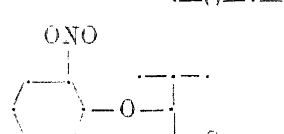
B. 35 %



C. 11 %



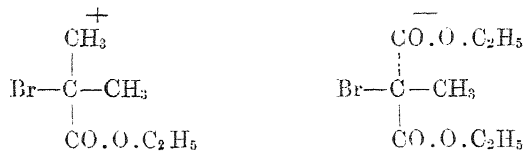
D. 12 %



wo die hier aufgeführten günstigsten Verkettungsprozente nur durch Weglassen eines Lösungsmittels und Verwendung von 2 Mol. Bromfettsäureester (Massenwirkung) erzielt wurden und trotzdem mit Ausnahme von Propion (A) so weit hinter den obigen Malonesterkom-

[1]) Diese Berichte **33**, 1592 [1900].

binationen zurückblieben. Auch hier sind also nicht sterische Einflüsse allein in Betracht zu ziehen, sondern ebenso die aus den elektrochemischen Spannungen resultierenden »Haftenergien«, wie sie beispielsweise für das Bromatom



eben ganz verschieden sind, je nachdem Wasserstoff oder Sauerstoff ihre Anziehung oder Abstoßung ausüben.

In obiger Tabelle äußert sich der Y-Rest bei sonst gleichen Faktoren verhältnismäßig am geringsten, wie der Vergleich von I mit II, III mit IV, V mit VI, VII mit VIII, XIII mit XIV, XV mit XVI, XVII mit XVIII zeigt; nur IX und XI sind nach den 20 Stundenzahlen in Xylol: 83 bezw. 54, sowie X und XII mit 71 bezw. 45, wesentlich durch die Y-Reste beeinflußt. Dagegen ist der Einfluß der X-Reste sehr groß. In Benzol gestattet X = Methyl nur nach den *meta*-Kombinationen 32—37 %, X = Äthyl aber drückt selbst diese auf 3—7 % herunter. Über den Einfluß der Nitrogruppe braucht nichts besonderes gesagt zu werden, es ist die schon wiederholt bewiesene Reihe $m > p > o$.

Nicht uninteressant ist schließlich ein Blick auf die Schmelzpunkte. Dreimal finden wir für Homologe gleiche Schmelzpunkte: 174° IX und XV, 142° XI und XVI, 118—119° VIII und XIV. Bei den *para*-Kombinationen erhöhen die X-Alkyle, bei den *meta*-Kombinationen erniedrigen sie, bei den *ortho*-Kombinationen ist einmal Erniedrigung (VII, XIII), einmal kein Einfluß zu beobachten, auch hier also Mannigfaltigkeitserscheinungen, für die sich keine Gesetze ableiten lassen.

o-Nitrophenoxymalonsäuredimethylester, $NO_2.C_6H_4.O.CH(CO.O.CH_3)_2$.

1.3722 g Natriumnitrophenolat, 1.7984 g Brommalonsäuredimethylester ergaben nach 9-stündigem Kochen mit 50 ccm Benzol (0.17 Mol.) 6 % Umsetzung, berechnet aus der Titration des Bodenkörpers nach Volhard.

0.2571 g Salz,	3.3693 g Ester,	50 ccm Xylol	(0.32 Mol.),	nach 20 Std.	86 %,
2.818 » » ,	3.694 » » ,	50 » »	(0.35 »),	» 20 »	90 »,
10.25 » » ,	16.0 » » ,	100 » »	(0.8 »),	» 13 »	94 ».

Aus dem letzteren Ansatz wurde nach dem Verdampfen des Xylols aus dem Wasserbad im Vakuum ein harziger Rückstand erhalten, der nach sechsmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol

farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 123° lieferte. Sie sind in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, nur in kaltem Methylalkohol schwer löslich.

0.1288 g Sbst.: 0.2313 g CO_2, 0.0379 g H_2O. — 0.1229 g Sbst.: 5.6 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{11}H_{11}O_7N$. Ber. C 49.07, H 4.10, N 5.20.
Gef. » 48.98, » 4.10, » 5.31.

o-Nitrophenoxymalonsäurediäthylester, $NO_2.C_6H_4.O.CH(CO.O.C_2H_5)_2$.

1.4354 g Na-Salz,	2.3446 g Ester,	50 ccm Benzol	(0.2 Mol.),	nach 9 Std.	5 %,
2.818 » »,	4.183 » »,	50 » Xylol	(0.35 »),	» 20 »	80 »,
10.15 » »,	16 » »,	100 » »	(0.54 »),	» 25 »	92 »,
17 » K-Kalz,	24 » »,	50 » »	(2 »),	» 10 »	83 »,
17 » »,	24 » »,	50 » Benzol	(2 »),	» 20 »	84 ».

Die Ansätze 2 und 3 hatten braune Öle ergeben, Ansatz 3, wo kürzere Zeit gekocht worden war, lieferte 28 g dunkles Öl, in dem sich wenige Krystalle zeigten. Endlich lieferte der Ansatz, bei dem nur die Temperatur des siedenden Benzols herrschte, 28 g Öl, das bald ganz erstarrte. Umkrystallisieren aus Benzol ergab farblose, verfilzte Nadeln, Schmp. 116—118°. Löslichkeitsverhältnisse wie zuvor.

0.1420 g Sbst.: 0.2723 g CO_2, 0.063 g H_2O. — 0.1800 g Sbst.: 7.4 ccm N (20°, 776 mm).

$C_{13}H_{15}O_7N$. Ber. C 52.52, H 5.02, N 4.73.
Gef. » 52.30, » 4.97, » 4.85.

Das im letzten Ansatz ermittelte Bromkalium war nicht, wie bei den Ansätzen in Xylol, ausschließlich im Bodenkörper, sondern hier lieferte dieser 72.6, die Benzollösung durch Ausschütteln mit Wasser noch 11 % des für 100-prozentigen Umsatz berechneten Salzes.

o-Nitrophenoxymethylmalonsäuredimethylester, $NO_2.C_6H_4.O.C(CH_3)(CO.O.CH_3)_2$.

0.563 g Na-Salz,	0.7874 g Ester,	50 ccm Benzol	(0.07 Mol.)	9 Std.	0 % Umsetzung,
2.817 » »	3.937 » »	50 » Xylol	(0.35 »)	20 »	17 » »,
8.05 » »	11.8 » »	25 » »	(2 »)	40 »	77 » ».

Die rote Farbe des Salzes war bei letzterem Ansatz verschwunden. Der Xylolrückstand hinterließ Krystalle, die durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt wurden. Schwach gelbliche, große Tafeln, Schmp. 75—76°, leicht löslich in Chloroform, Ameisensäure, Essigester, Aceton, etwas schwerer in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Ligroin, Eisessig.

0.1806 g Sbst.: 0.3355 g CO_2, 0.0759 g H_2O. — 0.1900 g Sbst.: 0.3536 g CO_2, 0.0783 g H_2O. — 0.2018 g Sbst.: 8.6 ccm N (20°, 741 mm). — 0.2010 g Sbst.: 8.8 ccm N (20°, 741 mm).

$C_{12}H_{13}O_7N$. Ber. C 50.82, H 4.59, N 4.94.
Gef. » 50.65, 50.75, » 4.70, 4.61, » 4.84, 4.95

o-Nitrophenoxy-methyl-malonsäurediäthylester,
$NO_2.C_6H_4.O.C(CH_3).(CO.O.C_2H_5)_2$.

						Umsetzung
0.563 g Na-Salz,	0.8855 g Ester,	50 ccm Benzol	(0.07 Mol.)	nach 9 Stdn.:		0 %
2.817 » »	4.4275 » »	50 » Xylol	(0.35 »)	» 20 »		17 »
8.05 » »	12.6 » »	25 » »	(2 »)	» 36 »		81 »

Der Xylolrückstand des letzten Ansatzes war ein schwarzbraunes dickes Öl ohne Krystallspuren. Versuche, durch Verseifung die entsprechende Säure krystallinisch zu erhalten, waren insofern resultatlos als die Nitrophenoxyalkylmalonsäureester durch Kochen mit Salzsäure im Gegensatz zu den Nitrophenoxymalonestern nur sehr schwer angegriffen werden. Die letzteren liefern leicht und nach kurzer Zeit unter Kohlensäureabspaltung die Nitrophenoxyessigsäuren. Die Verseifung mit Basen führte zu schmierigen Säuren. Um nun doch zu erfahren, ob das oben formulierte System gebildet war, wurden schließich:

8.05 g Na-Salz mit 12.65 g Ester in 12.5 ccm Xylol (4 Mol.) gekocht und ergaben nach 40 Stdn. 92 %.

Aus dem Reaktionsgemisch konnten durch Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol gelbbraune Täfelchen vom Schmp. 118—119° isoliert werden. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Äther, Ligroin, Eisessig; leicht löslich in Benzol und Chloroform. Die Analyse stimmt für obige Formel.

0.1491 g Sbst.: 0.2950 g CO_2, 0.0736 g H_2O. — 0.1983 g Sbst.: 7.4 ccm N (20°, 763 mm).

$C_{14}H_{17}O_7N$. Ber. C 54.01, H 5.47, N 4.50.
Gef. » 53.69, » 5.52, » 4.38.

o-Nitrophenoxy-äthyl-malonsäuredimethylester,
$NO_2.C_6H_4.O.C(C_2H_5)(CO.O.CH_3)_2$.

					Umsetzung
0.563 g Na-Salz,	0.8365 g Ester,	50 ccm Benzol	(0.07 Mol.)	nach 9 Stdn.:	0 %
2.817 » »	4.1825 » »	50 » Xylol	(0.35 »)	» 20 »	2 »
1.61 » »	2.39 » »	5 » »	(2 »)	» 40 »	61 »
1.61 » »	2.39 » »	5 » »	(2 »)	» 40 »	66 »
8.05 » »	11.95 » »	12.5 » »	(4 »)	» 40 »	76 »

Aus den tiefbraunen Xylolrückständen der drei letzten Anteile konnte der gewünschte Ester auf keine Weise isoliert werden.

o-Nitrophenoxy-äthyl-malonsäurediäthylester,
$NO_2.C_6H_4.O.C(C_2H_5)(CO.OC_2H_5)_2$.

					Umsetzung
0.563 g Na-Salz,	0.9344 g Ester,	50 ccm Benzol	(0.07 Mol.)	nach 9 Stdn.:	0 %
2.817 » »	4.672 » »	50 » Xylol	(0.35 »)	» 20 »	1 »
16.0 » »	26.2 » »	50 » »	(2 »)	» 40 »	56 »
8.05 » »	13.35 » »	12.5 » »	(4 »)	» 40 »	88 »

Auch hier war es nicht möglich, das erwartete Verkettungsprodukt zu isolieren. Es sind daher die nach der letzten Kochdauer von 40 Stunden erzielten Umsetzungswerte vermutlich auf Nebenreaktionen bezw. Zerfall der formulierten Ester zurückzuführen. Die schmierigen Xylolrückstände ließen sich bei den beiden Äthylmalonesterkombinationen nicht im Vakuum destillieren.

m-Nitrophenoxy-malonsäuredimethylester,
$NO_2.C_6H_4.O.CH(CO.O.CH_3)_2$.

0.282 g Natrium-*m*-nitrophenolat, 0.392 g Brommalonsäuredimethylester und 25 g Benzol (0.07 Mol.) gaben nach 9-stündigem Kochen 79 % Umsetzung.

2.0492 g Salz, 2.6801 g Ester, 50 g Xylol (0.25 Mol.) 3 Stdn.: 96 % Umsetzung.

Zur Isolierung des Verkettungsprodukts wurden 10.4 g Salz mit 14 g Ester in 100 ccm Xylol 7 Stunden bis zum Verschwinden der Salzfarbe gekocht. Der Xylolrückstand lieferte nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol gelbliche Blättchen, Schmp. 100°.

0.2242 g Sbst.: 0.4026 g CO_2, 0.0804 g H_2O. — 0.2041 g Sbst.: 0.3675 g CO_2, 0.0760 g H_2O. — 0.1530 g Sbst.: 5.3 ccm N (20°, 756 mm). — 0.1868 g Sbst.: 5.37 ccm (21°, 753 mm).

$C_{11}H_{11}O_7N$.	Ber.	C 49.07,	H 4.10,	N 5.20.
	Gef.	» 49.00, 49.11,	» 4.02, 4.17,	» 5.30, 5.37.

m-Nitrophenoxy-malonsäurediäthylester.
$NO_2.C_6H_4.O.CH(CO.O.C_2H_5)_2$.

					Umsetzung
0.282 g Salz,	0.4182 g Ester,	25 ccm Benzol	(0.07 Mol.)	gaben nach 9 Stdn.:	79 %
2.5182 » »	3.2038 » »	50 » Xylol	(0.25 »)	» » 6 »	94 »
16.0 » »	26.0 » »	50 » »	(2 »)	» » 20 »	98 »

Aus dem letzten Ansatze, wo der Bodenkörper im Überschuß war, gelang es, bromfreie, farblose Krystallblättchen vom Schmp. 78°

zu erhalten. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, schwer in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Ligroin und Eisessig.

0.1597 g Sbst.: 0.3069 g CO_2, 0.0735 g H_2O. — 0.1636 g Sbst.: 7.0 ccm N (22°, 758 mm).

$C_{13}H_{15}O_7N$. Ber. C 52.52, H 5.05, N 4.73.
Gef. » 52.28, » 5.15, » 4.92.

Die Verseifung mit Salzsäure führte unter Kohlensäureabspaltung zu *m*-Nitrophenoxyessigsäure, lange, farblose Nadeln (aus Wasser), Schmp. 152—153°.

0.1100 g Sbst.: 0.1955 g CO_2. 0.0953 g H_2O.

$C_8H_7O_5N$. Ber. C 48.73, H 3.55.
Gef. » 48.46, » 4.02.

m-Nitrophenoxy-methyl-malonsäuredimethylester, $NO_2.C_6H_4.O.C(CH_3)(CO.O.CH_3)_2$.

					Umsetzung
0.563 g Salz,	0.7874 g Ester,	50 ccm Benzol	(0.07 Mol.)	nach 9 Stdn:	32 %
4.00 » »	5.6 » »	25 » Xylol	(1 »)	» 1½ »	83 »
2.817 » »	3.937 » »	50 » »	(0.35 »)	» 20 »	95 »

Vom zweiten Ansatz resultierten 6 g Xylolrückstand, die, aus Benzol umkrystallisiert, schwach gelb gefärbte Prismen darstellten, Schmp. 94°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, schwer in Äther, Ligroin, Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig.

0.1820 g Sbst.: 0.3346 g CO_2, 0.0752 g H_2O. — 0.1890 g Sbst.: 8.4 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{12}H_{13}O_7N$. Ber. C 50.82, H 4.59, N 4.94.
Gef. » 50.71, » 4.62, » 5.12.

m-Nitrophenoxy-methyl-malonsäurediäthylester, $NO_2.C_6H_4.O.C(CH_3).(CO.O.C_2H_5)_2$.

					Umsetzung
0.563 g Salz,	0.8855 g Ester,	50 ccm Benzol	(0.07 Mol.)	nach 9 Stdn.:	37 %
2.817 » »	4.4275 » »	50 » Xylol	(0.35 »)	» 20 »	92 »
4.0 » »	6.3 » »	25 » »	»)	» 4 »	88 »

Der Versuch, den Rohester in der Kälte erstarren zu lassen, war vergeblich; durch Salzsäure ließ er sich nicht verseifen. Es wurde daher ein neuer Ansatz mit Kaliumnitrophenolat in Xylol gemacht; da der Bodenkörper schwarz und klebrig war, mußte von einer Ermittung der Umsetzungszahl abgesehen werden. Bei der Rektifikation des Rohöls bei 16 mm resultierten aus 6.3 g Brommethylmalonsäurediäthylester: 1.3 g (120—126°, Sdp. 122°, bromhaltig, der Ausgangsester); 2.63 g (200—215°); dann trat Zersetzung ein; der

Rückstand wog 0.6 g. Der Ester ist ein zähes Öl, Sdp. 210—212° bei 16 mm. In der Winterkälte blieb er flüssig.

0.2052 g Sbst.: 0.4150 g CO_2, 0.1029 g H_2O. — 0.2058 g Sbst.: 8.2 ccm N (18°, 745 mm).

$C_{14}H_{17}O_7N$. Ber. C 54.01, H 5.47, N 4.50.
Gef. » 53.89, » 5.61, » 4.59.

m-Nitrophenoxy-äthyl-malonsäuredimethylester, $NO_2.C_6H_4.O.C(C_2H_5)(CO.O.CH_3)_2$.

						NaBr
0.563 g Na-Salz,	0.8365 g Ester,	50 ccm Benzol	(0.07 Mol.)	nach 9 Stdn.:		3 %
2.817 » »	4.1825 » »	50 » Xylol	(0.35 »)	» 20 »		71 »
1.61 » »	2.39 » »	5 » »	(2 »)	» 20 »		98 »
1.61 » »	2.39 » »	5 » »	(2 »)	» 20 »		97 »

Da der aus dem Natriumnitrophenolat in Xylolkochung erhaltene Rohester nicht krystallisierte, die Verseifung mit Salzsäure und die mit Alkali nur schmierige Massen ergab, wurde ein Ansatz von 4 g Kaliumnitrophenolat mit 6 g Ester und 50 ccm Toluol (0.5 Mol.) zehn Stunden gekocht, sodann noch 4 g Salz zugegeben und weitere zehn Stunden gekocht. Das Toluol hinterließ 6 g helles Öl, das bei der Destillation im luftverdünnten Raum als Vorlauf (—200°; 19 mm) ein bromreiches Öl, als Hauptanteil eine nur Spuren Brom enthaltende Fraktion von 230—234°, 29 mm ergab. Letztere wurde rektifiziert. Unter geringer Zersetzung gingen (bei 49 mm) von 234—236° 3.2 g hellgelbes dickes Öl über, das sich bei der Analyse als das normale Verkettungsprodukt erwies.

0.2235 g Sbst.: 0.4289 g CO_2, 0.1043 g H_2O. — 0.2750 g Sbst.: 12.2 ccm N (17°, 757 mm).

$C_{13}H_{15}O_7N$. Ber. C 52.52, H 5.05, N 4.71.
Gef. » 52.37, » 5.22, » 4.87.

In der Kälte wurde der Körper fest. Aus Methylalkohol krystallisierten gelbe Täfelchen vom Schmp. 95—96°. Leicht löslich in Äther, Methylalkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, schwer in Äthylalkohol und Ligroin.

m-Nitrophenoxy-äthyl-malonsäurediäthylester, $NO_2.C_6H_4.O.C(C_2H_5)(CO.O.C_2H_5)_2$.

					NaBr
0.563 g Na-Salz,	0.9344 g Ester,	50 ccm Benzol	(0.07 Mol.)	nach 9 Stdn.:	7 %
2.817 » »	4.672 » »	50 » Xylol	(0.35 »)	» 20 »	45 »
4.0 » »	6.7 » »	25 » »	(1 »)	» 4 »	62 »

Das Öl hatte 6.7 % Brom und gab bei der Verseifung kein Resultat.

4.0 g Na-Salz, 6.7 g Ester, 12 ccm Xylol (2-*n*.) nach 20 Stdn. 71 % NaBr.

Das Rohöl ließ sich durch Destillation im Vakuum in zwei Hauptanteile zerlegen: Sdp. 125—128° bei 29 mm (Bromester) und Sdp. 216—218° bei 18 mm hellgelbes dickes Öl mit Spuren Brom, das nach der Analyse den Verkettungskörper darstellt. Dasselbe wurde auch erhalten, und zwar bromfrei. Sdp. 218° bei 25 mm, als wie bei der vorigen Verbindung Kaliumnitrophenolat in Toluollösung umgesetzt wurde.

0.2137 g Sbst.: 0.4325 g CO_2, 0.1109 g H_2O. — 0.20 g Sbst.: 7.8 ccm N (20°, 770 mm).

$C_{15}H_{19}O_7N$. Ber. C 55.39, H 5.35, N 4.31
Gef. » 55.20, » 5.94, » 4.62.

p-Nitrophenoxy-malonsäuredimethylester, $NO_2.C_6H_4.O.CH(CO.O.CH_3)_2$.

a) 40 g Chlormalonsäuredimethylester (Sdp. 200—205°) und 30 g Natrium-*p*-nitrophenolat wurden im Ölbad ungefähr eine Stunde auf 150—170° erhitzt, bis die rote Farbe verschwunden war. Die Masse wurde mit Benzol ausgekocht, das Benzol aus dem Filtrat abdestilliert und der krystallinische Rückstand aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute etwa 80% der Theorie. Die letzte Mutterlauge gab Öle (überschüssiger Chlormalonester).

b) 18.4 g Brommalonsäuredimethylester (Sdp. 135—140° bei 25 mm; Brom 36.0 statt 37.9%), 14 g Natriumsalz und 100 ccm Xylol waren nach $2^1/_2$-stündigem Kochen nicht mehr rot. Das abfiltrierte Bromnatrium, nach Volhard titriert, ergab: 98% Umsetzung. Die wie oben isolierten Krystalle wogen 20.2 g (ber. 23 g).

Dicke, hellgelbe, anscheinend monokline Prismen (Prisma, Pinakoid, Basis) oder weiße, gelbstichige Nädelchen. Schwer löslich in Äther, Ligroin; löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Benzol; leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigester, Eisessig. Wäßriges Alkali färbt den Körper gelb; in Methylalkohol erzeugt Natriummethylat eine gelbe Färbung der Lösung. Phenolphthalein zeigt in ihr kein freies Alkali an. Setzt man mehr Natriummethylatlösung zu, so erscheint die rubinrote Mischfarbe, die auch erhalten werden kann, wenn man eine violette Lösung von Phenolphthalein in Natriummethylatlösung mit der methylalkoholischen Lösung des Esters versetzt; schließlich bei genügendem Zusatz von Ester verschwindet das Rot — das reine Gelb tritt auf. Schmp. 101°, Sdp. 221—222° bei 15 mm unter geringer Zersetzung.

0.1812 g Sbst.: 0.3238 g CO_2, 0.0694 g H_2O. — 0.1641 g Sbst.: 0.2955 g CO_2, 0.0606 g H_2O. — 0.1686 g Sbst.: 7.8 ccm N (19°, 757 mm). — 0.1849 g Sbst.: 8.8 ccm N (17°, 756 mm).

$C_{11}H_{11}O_7N$. Ber. C 49.07, H 4.19, N 5.20.
Gef. » 48.70, 49.11, » 4.28, 4.13, » 5.40, 5.58.

Natrium-*p*-nitrophenoxy-malonsäuredimethylester,
$NO_2.C_6H_4.O.CNa(CO.O.CH_3)_2$ oder $Na.O.\underset{\displaystyle O}{\ddot{N}}:O:C(CO.O.CH_3)_2$ [?].

13.45 g obigen Esters wurden in 200 ccm Xylol gelöst, 1.15 g Natrium in 20 ccm Methylalkohol. Beim Zusammengießen tritt Rotfärbung ein, ein rotes Öl sinkt nieder. Im Vakuum wurde der Methylalkohol (Bad 60°) abgetrieben, wobei die Masse sich aufblähte. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert, der Rückstand gepulvert und mit Äther extrahiert. Es blieb ein braungelbes, anscheinend amorphes Pulver, das beim Erhitzen verpufft, beim Liegen citronengelb wird und mit gelber bis gelbroter Farbe (s. o.) in Methyl- und Äthylalkohol löslich ist. Verdünnte Salzsäure liefert den Ausgangsester vom Schmp. 101°. Auch aus der dunkelorangeroten Lösung von Natriummethylat und der holzgeistigen Lösung des Esters wird dieser durch Mineralsäuren regeneriert.

0.8969 g Sbst.: 0.2078 g Na_2SO_4. — 0.7486 g Sbst.: 0.1740 g Na_2SO_4.

$C_{11}H_{10}O_7NNa$. Ber. Na 7.90. Gef. Na 7.52, 7.55.

Die Darstellung der Natriumverbindung mittels Natriumstaub in Xylol gelang nicht.

p-Nitrophenoxy-brom-malonsäuredimethylester,
$NO_2.C_6H_4.O.CBr(CO.O.CH_3)_2$.

6 g Ester wurden, während allmählich 1.3 ccm Brom durchstrichen, langsam auf 170° erhitzt, nach dem Erkalten in Chloroform gelöst, mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser geschüttelt, das Chloroform wurde geschieden, mit Natriumsulfat getrocknet, abdestilliert und der Rückstand mehrfach aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute an analysenreinem Produkt betrug etwa 50%, daneben unvollständig bromierte Krystallfraktionen und verharzende Mutterlaugen.

Weiße gelbstichige Nädelchen bezw. langgestreckte schiefwinklige vierseitige Täfelchen (aus Methylalkohol). Schwer löslich in Ligroin und Äther; löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Benzol; leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigester, Eisessig. Schmp. 112°.

0.2278 g Sbst.: 7.8 ccm (12°, 761 mm). — 0.2190 g Sbst.: 7.7 ccm N (25°, 752 mm). — 0.5959 g Sbst.: 17.40 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$. — 0.5961 g Sbst.: 17.10 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{11}H_{10}O_7NBr$. Ber. N 4.02, Br 23.0
Gef. » 4.12, 4.05, » 23.36, 22.95.

p-Nitrophenoxy-malonsäure, $NO_2.C_6H_4.O.CH(CO.OH)_2$.

Der Dimethylester geht nach kurzem Erwärmen mit konzentrierter wäßriger Kalilösung in Lösung. Die nach dem Erkalten durch Ansäuern und Ausschütteln mit Äther gewonnene Rohsäure (7.5 g statt

8 aus 10 g Ester) wurde aus Äther umkrystallisiert. Die unreine Säure geht aber beim Stehen allmählich in die entsprechende Essigsäure (s. u.) über.

Weiße, sternförmig gruppierte Nädelchen. Schwer löslich in Ligroin, Benzol, Chloroform; löslich in Eisessig, Methyl-, Äthylalkohol, Wasser; leicht löslich in Äther, Aceton, Eisessig. In kaltem Wasser löslich, in heißem leicht löslich ohne Kohlensäureentwicklung. Sintert bei 160°, spaltet bei 168—170° Kohlensäure ab, schmilzt (als Nitrophenoxyessigsäure) bei 179—183° (s. u.).

0.1716 g Sbst.: 0.2817 g CO_2, 0.0459 g H_2O. — 0.1398 g Sbst.: 0.2316 g CO_2, 0.0397 g H_2O. — 0.3513 g Sbst.: 19.0 ccm N (17°, 756 mm). — 0.2060 g Sbst.: 11 ccm N (19°, 756 mm).

$C_9H_7O_7N$.	Ber.	C 44.81,	H 2.91,	N 5.81.
	Gef.	» 44.77, 45.13,	» 2.99, 3.17,	» 6.37, 6.24.

Die durch Kohlensäureabspaltung gewonnene *p*-Nitrophenoxy-essigsäure schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 183—184° und ist identisch mit der von P. Fritzsche[1]) aus Chloressigsäure, von C. Kym[2]) aus *p*-Nitrophenoxy-essigsäureäthylester dargestellten Verbindung.

0.1824 g Sbst.: 0.3254 g CO_2, 0.0589 g H_2O. — 0.1312 g Sbst.: 0.2343 g CO_2, 0.0423 g H_2O. — 0.1750 g Sbst.: 11.0 ccm N (22°, 747 mm). — 0.1521 g Sbst.: 9.6 ccm N (22°, 747mm).

$C_8H_7O_5N$.	Ber.	C 48.73,	H 3.55,	N 7.11.
	Gef.	» 48.64, 48.70,	» 3.70, 3.61,	» 7.19, 7.21.

Der *p*-Nitrophenoxy-essigsäureäthylester (Schmp. 75—76°) siedet unzersetzt bei 203—206° bei 15 mm. Er ließ sich bei 150° nicht bromieren, sondern wurde regeneriert.

Beim Versuch, den *p*-Nitrophenoxy-brom-essigsäuremethylester, $NO_2.C_6H_4.O.CHBr.CO.O.CH_3$, aus der Säure mittels rotem Phosphor und Brom und Zersetzung des gebromten Säurebromids durch Methylalkohol darzustellen, wurden schön ausgebildete hellgelbe, halogenhaltige, glänzende, monokline Prismen, an denen Doma, Pinakoid und Basis zu sehen war, vom Schmp. 89—90° (aus Methylalkohol) erhalten. Da der Körper an alkoholisches Alkali auch beim Kochen kein Brom abgab, muß es in den Kern eingetreten sein. — Die Bildung des obigen *p*-Nitrophenoxy-malonsäuredimethylesters und die des gleich zu beschreibenden *p*-Nitrophenoxy-malonsäurediäthylesters ergab ganz übereinstimmende Umsetzungsprozente:

Nach 9-stündigem Kochen waren in 0.07-molarer Benzollösung 23 % Methyl- und 21 % Äthylester umgesetzt. In 0.35-molarer Xylollösung er-

[1]) Journ. für prakt. Chem. **20**, 290 [1879].

[2]) Journ. für prakt. Chem. **55**, 114 [1897].

gaben nach 20-stündigem Kochen beide Ester die Werte von 93 bezw. 94 % Umsetzung.

p-Nitrophenoxy-malonsäurediäthylester,
$NO_2.C_6H_4.O.CH(CO.O.C_2H_5)_2$.

a) 9.5 g Chlormalonsäurediäthylester, 8 g Natrium-*p*-nitrophenolat waren nach etwa 3-stündigem Erhitzen auf 170—180° farblos. Aufarbeitung wie beim Methylester (s. o.). Umsetzung 97 %.

b) 18.4 g Brommalonsäurediäthylester, 12 g Natriumsalz, 100 ccm Xylol waren nach dreieinhalbstündigem Kochen farblos. Umsetzung 97 %. Ausbeute 21 g Krystalle (ber. 23 g).

Weiße, glänzende Nädelchen (aus Holzgeist). Schwer löslich in Ligroin, Äther; löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Benzol; leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigester, Eisessig.

Schmp. 86°; Sdp. 241—242° bei 15 mm unter geringer Zersetzung.

0.1246 g Sbst.: 0.2398 g CO_2, 0.0567 g H_2O. — 0.1816 g Sbst.: 0.3477 g CO_2, 0.0873 g H_2O. — 0.1363 g Sbst.: 5.7 ccm N (17°, 753 mm). — 0.2660 g Sbst.: 11.0 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{13}H_{15}O_7N$. Ber. C 52.52, H 5.05, N 4.71.
Gef. » 52.46, 52.38, » 5.09, 5.21, » 4.89, 4.75.

Natriumderivat, Darstellung wie beim Methylester. Hier war die Ausscheidung gleich pulvrig. Braungelbes, anscheinend krystallinisches Pulver, verpufft beim Erhitzen und wird beim Liegen heller. Säuren liefern sofort, Wasser langsam den Ausgangsester. Die Alkohole lösen mit roter Farbe.

1.4545 g Sbst.: 0.3355 g Na_2SO_4. — 0.7200 g Sbst.: 0.1546 g Na_2SO_4.

$C_{13}H_{14}O_7NNa$. Ber. Na 7.21. Gef. Na 7.48, 6.96.

p-Nitrophenoxy-brom-malonsäurediäthylester,
$NO_2.C_6H_4.CBr(CO.O.C_2H_5)_2$.

Darstellung und Aufarbeitung wie bei dem Dimethylester (s. o.). Ausbeute an analysenreiner Substanz etwa 50 %.

Weiße Nädelchen, die meist büschelförmig gekreuzt gruppiert sind, oder langgestreckte schiefwinklige vierseitige verwachsene Tafeln. Schwer löslich in Ligroin, Äther; löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Benzol; leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigester, Eisessig. Schmp. 95°.

0.1800 g Sbst.: 5.9 ccm N (19°, 760 mm). — 0.2480 g Sbst.: 8.5 ccm N (25°, 752 mm). — 0.5590 g Sbst.: 18.64 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{13}H_{14}O_7NBr$. Ber. N 3.72, Br 21.27.
Gef. » 3.83, 3.89, » 21.19.

p-Nitrophenoxy-methyl-malonsäuredimethylester, $NO_2.C_6H_4.O.C(CH_3).(CO.O.CH_3)_2$.

0.563 g Natriumsalz, 0.7874 g Brommethylmalonsäuredimethylester, 50 ccm Benzol (0.07 Mol.) nach neunstündigem Kochen: 1 % NaBr.

2.817 g	Na-Salz,	3.937 g	Ester,	50 g	Xylol	(0.35	Mol.)	nach	20	Stdn.:	83	%.
8.05	»	11.8	»	25	»	(2	»)	»	30	»	94	»

Das Xylolfiltrat lieferte Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol als verfilzte, farblose Nädelchen erschienen, Schmp. 174°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig; schwer in Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther und Ligroin.

0.1650 g Sbst.: 0.3068 g CO_2, 0.0692 g H_2O. — 0.1522 g Sbst.: 0.2825 g CO_2, 0.0495 g H_2O. — 0.1911 g Sbst.: 8.5 ccm N (20°, 752 mm). — 0.1720 g Sbst.: 7.6 ccm N (22°, 756 mm).

$C_{12}H_{13}O_7N$. Ber. C 50.82, H 4.59, N 4.94.
Gef. » 50.71, 50.61, » 4.69, 4.58, » 5.13, 5.08.

p-Nitrophenoxy-methyl-malonsäurediäthylester, $NO_2.C_6H_4.O.C(CH_3)(CO.O.C_2H_5)_2$.

0.563 g	Na-Salz,	0.8855 g	Ester,	50 ccm	Benzol	(0.07	Mol.)	n.	9	Stdn.	1	%	NaBr
2.817	»	4.4275	»	50	» Xylol	(0.35	»)	»	20	»	54	»	»
8.0	»	12.6	»	25	» »	(2	»)	»	20	»	96	»	»
1.61	»	2.53	»	5	» »	(2	»)	»	$5^1/_2$	»	91	»	»

Der letztere Ansatz gab auch schon nach 8 Stunden 95 % Bromnatrium. Der durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigte Ester stellt verfilzte Nädelchen dar, Schmp. 141—142°. Leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig; schwer in Methyl-, Äthyl-Alkohol, Äther und Ligroin.

0.1520 g Sbst.: 0.3005 g CO_2, 0.0736 g H_2O. — 0.1500 g Sbst.: 5.3 ccm N (22°, 758 mm).

$C_{14}H_{17}O_7N$. Ber. C 54.01, H 5.47, N 4.50.
Gef. » 53.80, » 5.42, » 4.58.

p-Nitrophenoxy-äthyl-malonsäuredimethylester, $NO_2.C_6H_4.O.C(C_2H_5)(CO.O.CH_3)_2$.

0.563 g	Na-Salz,	0.8365 g	Ester,	50 ccm	Benzol	(0.07	Mol.)	n.	9	Stdn.	1	%	NaBr
2.817	»	4.1825	»	50	»	(0.35	»)	»	20	»	6	»	»
16.1	»	22.1	»	50	»	(2	»)	»	40	»	73	»	»
8.05	»	11.95	»	12.5	»	(4	»)	»	40	»	82	»	»

Aus dem vorletzten Ansatz resultierte ein Öl, das bei der Rektifikation hauptsächlich zwischen 227—229° (b = 28 mm) destillierte. Der letzte Ansatz aber lieferte direkt den krystallinischen Körper. Weiße Nädelchen (aus Methylalkohol), Schmp. 173—174°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, schwer in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Ligroin, Eisessig.

0.1643 g Sbst.: 0.3161 g CO_2, 0.0752 g H_2O. — 0.2265 g Sbst.: 9.4 ccm N (22°, 733 mm).

$C_{13}H_{15}O_7N$. Ber. C 52.52, H 5.05, N 4.71.
Gef. » 52.49, » 5.12, » 4.90.

p-Nitrophenoxy-äthyl-malonsäurediäthylester,
$NO_2.C_6H_4.O.C(C_2H_5)(CO.O.C_2H_5)_2$.

0.563 g Na-Salz,	0.9344 g Ester,	50 ccm Benzol	(0.07 Mol.)	n.	9 Stdn.	1 % NaBr
2.817 »	» 4.672 »	» 50 »	» (0.35 »)	»	20 »	6 » »
16.1 »	» 26.0 »	» 50 »	» (2 »)	»	40 »	76 » »
8.05 »	» 13,35 »	» 12.5 »	» (4 »)	»	40 »	89 » »

Der Xylolrückstand des letzten Ansatzes ergab Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol als farblose Nädelchen vom Schmp. 142° erschienen.

0.1610 g Sbst.: 0.3280 g CO_2, 0.0855 g H_2O. — 0.1748 g Sbst.: 6.6 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{15}H_{17}O_7N$. Ber. C 55.39, H 5.85, N 4.31.
Gef. » 55.20, » 5.94, » 4.21.

Mit bestem Dank muß ich der wertvollen Mitarbeit der HHrn. Dr. Oechslen und Leekney zum Schluß gedenken.

---

440. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen. LXXI. Bis-nitrophenoxy-malonsäureester, Bis-nitrophenoxy-acetylentetracarbonsäureester und unerwartete Isomeriefälle bei ersteren.

[Mitteilung aus dem Synthetischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]
(Eingegangen am 10. Juni 1907.)

In der XIII. Abhandlung meiner Studien über Verkettungen[1]) war gezeigt worden, daß Dibrommalonsäurediäthylester mit 2 Mol. Natriumäthylat überwiegend anormal reagiert hatte. Das normale Verkettungsprodukt, der Diäthoxymalonsäurediäthylester (I):

$$\begin{matrix} C_2H_5.O.Na \\ C_2H_5.O.Na \end{matrix} + \begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix} CO.O.C_2H_5 \\ CO.O.C_2H_5 \end{matrix}$$

$$= 2NaBr + I.\ \begin{matrix} C_2H_5.O \\ C_2H_5.O \end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix} CO.O.C_2H_5 \\ CO.O.C_2H_5 \end{matrix} \quad II.\ {>}C{<}\begin{matrix} CO.O.C_2H_5 \\ CO.O.C_2H_5 \end{matrix}$$

war nur in geringer Menge gewonnen worden; die Menge des Bromnatriums betrug nur 83 %. Das Schicksal des Restes II war wegen

---

[1]) Diese Berichte **30**, 487 [1897]; vergl. S. Curtiss, Journ. Amer. Chem. Soc. **19**, 695 [1897].

der unerquicklichen Eigenschaften der Nebenprodukte nicht aufgeklärt worden. Jedenfalls hatte sich dieser **Rest** nicht wie sonst bei ähnlichen abnormen Reaktionen zum »Dicarbintetracarbonsäureester« verdoppelt. Auch Curtiss [1]) hat nur in einem von vier Versuchen diesen Ester beobachtet. Beachtenswert erscheint die damals mitgeteilte Beobachtung, daß der Ester I zunächst als Öl gewonnen wurde, daß später große Krystalle, Schmp. 43—44°, in diesem Öl sich ausschieden, und daß Öl und Krystalle dieselbe Zusammensetzung besaßen. Durch Umsetzung mit Natriumphenolat (2 Mol.) hatten M. Conrad und C. Brückner [2]) schon früher in anscheinend normaler Reaktion den Diphenoxymalonsäureester (III) gewonnen, sowie aus einer teilweise verlaufenen Umsetzung mit einer alkoholischen Kaliumacetatlösung den bei 57° schmelzenden Mesoxalester (IV) erhalten:

$$\text{III.}\ \begin{matrix}C_6H_5.O\\C_6H_5.O\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}CO.O.C_2H_5\\CO.O.C_2H_5\end{matrix}.\qquad \text{IV.}\ \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}CO.O.C_2H_5\\CO.O.C_2H_5\end{matrix}.$$

Im Anschluß an die in der vorhergehenden Abhandlung mitgeteilten Substitutionen an den Monobrommalonsäureestern mittels der Nitrophenoxylreste habe ich nunmehr auch die analogen Reaktionen zur Darstellung der Disubstitute durchgeführt. Die Ausbeuten in der *ortho*-Reihe waren sehr gering, obwohl bei genügender Molenkonzentration eine recht hochprozentige Umsetzung herbeigeführt werden konnte. Der Einfluß der *ortho*-, *meta*- und *para*-Stellung der Nitrogruppe, sowie der der Esterreste Methyl bezw. Äthyl wird durch folgende Verkettungsprozente (gebildetes Bromnatrium nach 20-stündigem Kochen) illustriert.

In Xylol (0.35 Estermol.)

	$(NO_2.C_6H_4.O)_2$	$C(CO.O.CH_3)_2$	$(NO_2.C_6H_4.O)_2$	$C(CO.O.C_2H_5)_2$
ortho	25	(90)	31	(80)
meta	91	(96)	93	(94)
para	88	(93)	86	(94)

Die eingeklammerten Zahlen sind die für die Monosubstitute gefundenen.

Die Steigerung der Umsetzung durch erhöhte Konzentration äußerte sich in der *ortho*-Reihe nach 20-stündigem Kochen in Xylol folgendermaßen:

Methylester (0.62 Mol.): 32. Äthylester (2 Mol.): 87.
(2 Mol.): 92.

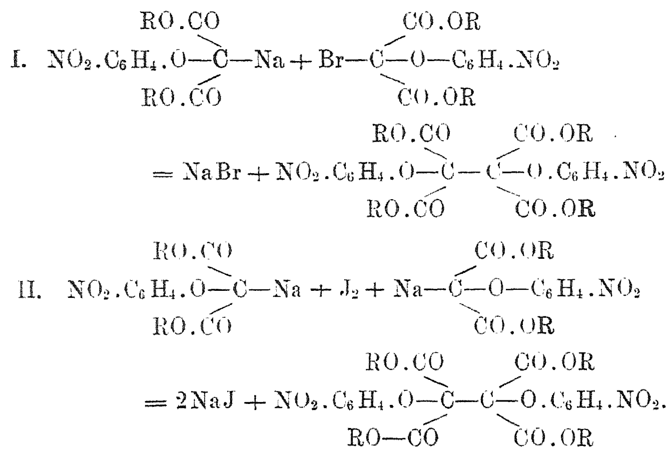
Der Zusatz von »Naturkupfer« nach Ullmann hat keine Erhöhung der Bromzahlen gebracht.

---

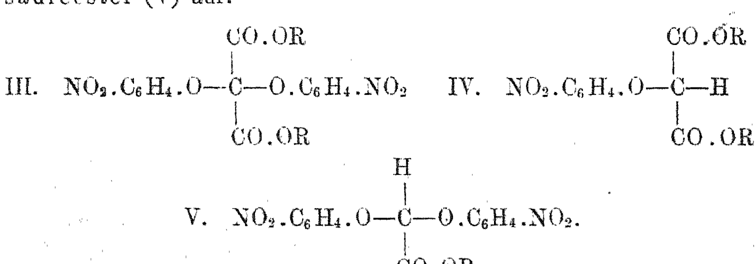
[1]) l. c. 700. [2]) Ibid. **24**, 2993 [1893].

Als Reaktionsprodukte wurden in allen 6 Kombinationen die gesuchten *Bis*-nitrophenoxymalonsäureester im krystallinischen Zustand erhalten.

Weiterhin verfolgte ich die Verkettung der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen *p*-Mononitrophenoxymalonsäureester zu den *Bis*-nitrophenoxyacetylentetracarbonsäureestern nach 2 Methoden in Analogie früherer Versuche:



Der Prozeß I ließ sich in Xylollösung realisieren, aber nur mit verhältnismäßig geringer Ausbeute am normalen Verkettungsprodukt trotz hochprozentiger Bildung des Bromnatriums. Der Prozeß II lieferte reichlich Natriumjodid, aber nicht das normale Produkt, sondern, ebenso wie Prozeß I in alkoholischer Lösung ausschließlich, in Xylollösung teilweise die *Bis*-nitrophenoxymalonsäureester (III). Neben diesen traten je nach den Bedingungen einerseits die Ausgangsester (IV), andererseits die Spaltprodukte: *Bis*-nitrophenoxyessigsäureester (V) auf:



Das Schicksal des übrigen Malonesterrestes (VI) konnte nicht aufgeklärt werden, obwohl speziell nach den oben erwähnten Dicarbin-

tetracarbonsäureestern, Mesoxalsäureestern, ferner den Alkyloxy- (VII) resp. Dialkyloxymalonestern (VIII) gesucht wurde:

$$\text{VI.}\quad \begin{array}{c} CO.OR \\ | \\ -C- \\ | \\ CO.OR \end{array} \qquad \text{VII.}\quad \begin{array}{c} CO.OR \\ | \\ H-C-O-R \\ | \\ CO.OR \end{array} \qquad \text{VIII.}\quad \begin{array}{c} CO.OR \\ | \\ RO-C-OR. \\ | \\ CO.OR \end{array}$$

Die Bildung der Disubstitute des Acetylentetracarbonsäureesters stößt also auch hier auf Schwierigkeiten, die sich noch in einem anderen Fall zeigten, der am Schluß des experimentellen Teils angeführt ist. Trotz Verwendung von 2 Atomen Natrium und 2 Mol. *p*-Nitrobenzylchlorid blieb auch unter Druck bei 120—130° die Reaktion bei der Bildung des Monosubstituts stehen, indem als »Ausweichprodukt« Dinitrostilben entstand:

$$2\ \begin{array}{ccc} CH_3.O.CO & & CO.O.CH_3 \\ & Na-C-C-Na & \\ CH_3.O-CO & & CO.O.CH_3 \end{array} + 4\,Cl.CH_2.C_6H_4.NO_2$$

$$= 2\ \begin{array}{ccc} CH_3.O.CO & & CO.O.CH_3 \\ & H-C-C-CH_2-C_6H_4.NO_2 & \\ CH_3.O.CO & & CO.O.CH_3 \end{array} + \begin{array}{c} CH.C_6H_4.NO_2 \\ \| \\ CH.C_6H_4.NO_2 \end{array} + 4\,NaCl.$$

Auch der sukzessive Ersatz der beiden Wasserstoffatome durch Nitrobenzyl gelang nicht.

Unerwarteterweise traten die *Bis*-nitrophenoxymalonsäureester in der *para*-Reihe in zwei isomeren Formen auf. In der *ortho*- und *meta*-Reihe sind die entsprechenden Versuche noch nicht durchgeführt. Ich unterscheide diese Isomeren im folgenden mit A (hochschmelzend) und B (niedrigschmelzend), da befriedigende »Formeln« für sie zurzeit nicht aufgestellt werden können. Wie die Beschreibungen im experimentellen Teil zeigen, erinnern diese Formen nicht an solche, die man gewöhnlich als »physikalische« isomere bezeichnet, wobei es sich ja um Differenzen in der molekularen Gruppierung handelt, auch nicht an die in neuester Zeit von Hantzsch aufgefundenen speziellen »Nitro«-Isomerien, die von auffallenden Farbenerscheinungen begleitet sind. Eher kann man an die »Lactontautomerie« von W. Wislicenus denken, wenn man sich an die isomeren Chloride der *o*-Sulfobenzoesäure erinnert:

$$\text{I.}\quad C_6H_4<\begin{array}{l} SO_2Cl \\ COCl \end{array} \qquad\qquad \text{II.}\quad C_6H_4<\begin{array}{c} SO_2 \\ \\ CCl_2 \end{array}>O.$$

Von ihnen existieren bekanntlich beide Formen — Schmp. 79° »stabil« und Schmp. 40° »labil«. R. List und M. Stein[1]), von denen diese Charakterisierung herrührt, fanden, daß das letztere Chlorid außerordentlich lebhaft reagiert, als ob es Bindungen im Zustand starker Spannungen enthielte. Einen solchen großen Unterschied würde man wohl bei Estern nicht beobachten können, trotzdem in dem folgenden Ringgebilde IV als einem viergliedrigen System die »Spannung« noch größer sein müßte als im fünfgliedrigen System II:

$$\text{III.}\ \begin{array}{l} NO_2.C_6H_4-O \\ NO_2.C_6H_5-O \end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{l} CO-O-R \\ CO-O-R \end{array} \qquad \text{IV.}\ \begin{array}{l} NO_2.C_6H_4-O \\ NO_2.C_6H_4-O \end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{l} CO \\ C(OR_2) \end{array}\!\!>O\ .$$

Die Messungen der Verseifungsgeschwindigkeiten haben für beide Ester Zahlen ergeben, die geringere Unterschiede aufweisen als man sie nach den Formeln III und IV erwarten sollte. Die den zwei Methyl- und den zwei Äthylestern entsprechende Malonsäure ist nur in einer Form gefunden worden, aber ihre Veresterung mit den Alkoholen und Chlorwasserstoff liefert beide Formen der isomeren Ester neben einander. Eine solche Lactonbildung, wie sie IV veranschaulicht, ist bei diesem Prozeß wohl wenig plausibel:

$$\begin{array}{l} NO_2.C_6H_4.O \\ NO_2.C_6H_4.O \end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{l} CO-OH \\ CO-OH \end{array} + \begin{array}{l} HO.R \\ HO.R \end{array}$$

$$= 2H_2O + \begin{array}{l} NO_2.C_6H_4-O \\ NO_2.C_6H_4-O \end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{l} CO \\ C(OR)_2 \end{array}\!\!>O\ .$$

Bei den Chloriden I und II ist eine direkte Überführung in einander nicht möglich gewesen, ebenso wenig ist sie bei den *Bis*-nitrophenoxymalonestern geglückt. Aber genetisch hängen die Ester zusammen, da sie in der *Bis*-nitrophenoxymalonsäure eine gemeinschaftliche Muttersubstanz haben. Für die Charakterisierung der beiden Formen kann nur das Verhalten zu alkoholischem Alkali dienen: die A-Form ist etwas leichter verseifbar als die B-Form. Verseift man reine A-Form mit ungenügenden Mengen Alkali, so wird nicht etwa das Salz eines sauren Esters gewonnen, sondern die Verseifung geht bis zur zweibasischen Säure, der unverseifte Rest ist aber nicht mehr A-Ester, sondern der sich langsamer verseifende B-Ester. Man könnte diesen also als »alkalistabilen« bezeichnen und bei Verwendung der Struktur IV den Grund dafür in der Bildung des Zwischenprodukts

$$\begin{array}{l} NO_2.C_6H_4-O \\ NO_2.C_6H_4-O \end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{l} CO \\ C(OR)_2 \end{array}\!\!>O + NaOR = \begin{array}{l} NO_2.C_6H_4-O \\ NO_2.C_6H_4-O \end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{l} CO-ONa \\ C(OR)_3 \end{array}$$

sehen. Ein solches zu isolieren, ist nicht gelungen.

[1]) Diese Berichte **31**, 1648 [1898].

Mit einigen Worten muß ich noch der Frage näher treten, ob hier vielleicht eine besondere Stereoisomerie vorliegt. Vom Kohlenstofftetraeder kann man eine solche natürlich nicht ableiten; denn Formen, die in der Ebene verschieden sind:

$$\text{A.}\quad \begin{matrix} NO_2-C_6H_4-O \\ NO_2-C_6H_4-O \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO-O-R \\ CO-O-R \end{matrix}$$

$$\text{B.}\quad \begin{matrix} NO_2-C_6H_4-O \\ R-O-CO \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO-O-R \\ O-C_6H_4-NO_2 \end{matrix},$$

werden am Modell identisch. Sie würden aber als differente, existenzfähige Gebilde dann erscheinen, wenn man annimmt, daß die vier seither ja als gleich nachgewiesenen Valenzen des Kohlenstoffs nicht unter allen Umständen tetraedrische Anordnung haben, sondern, so wie bei Ringbildungen jetzt schon vielfach angenommen wird, Ablenkungen erfahren, bis sie schließlich im Grenzfall in einer Ebene mit dem Zentralatom wirken. Von den hypothetischen Formen A und B würde dann B als schwerer verseifbar anzusehen sein, da offenbar A für den Zutritt des Alkalis an **R** günstiger ist. Wegen des allgemeineren Interesses dieser Frage beabsichtige ich noch andere Ester der Typen I und II darzustellen

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} R-O \\ R-O \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO-O.CH_3\,(C_2H_5) \\ CO-O.CH_3\,(C_2H_5) \end{matrix} \qquad \text{II.}\quad \begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO-O.CH_3\,(C_2H_5) \\ CO-O.CH_3\,(C_2H_5) \end{matrix}$$

und ferner die Veresterung der *Bis*-nitrophenoxymalonsäuren durch verschiedene Alkohole zu studieren.

Aus dem experimentellen Teil gebe ich hier schließlich eine Übersicht über die in der *para*-Reihe durchgeführten Kombinationen nebst dem Verhältnis der *Bis*-Ester, soweit solches bestimmbar war, wobei die *Bis*-nitrophenoxymalonsäureester einfach mit »*Bis*-Ester A« resp. »*Bis*-Ester B« bezeichnet sind.

1. Natrium-*p*-nitrophenolat und

a) Dichlormalonsäurediäthylester: *Bis*-Ester A.

b) Chlorbrommalonester: *Bis*-Ester A sowohl in der Methyl- als Äthylreihe.

c) Dibrommalonester: *Bis*-Ester A sowohl in der Methyl- als Äthylreihe.

d) Nitrophenoxybrommalonester: Methyl-*Bis*-Ester A : B = 90 : 10; Äthyl-*Bis*-Ester A.

2. *Bis*-*p*-nitrophenoxymalonsäure, Chlorwasserstoff und

a) Methylalkohol: *Bis*-Ester A : B = 85 : 15 bezw. 75 : 25.

b) Äthylalkohol: *Bis*-Ester A : B = 52 : 48.

3. Natriumnitrophenoxymalonester und Nitrophenoxybrommalonester:

a) in Xylol sowohl bei Methyl als Äthyl: *Bis*-nitrophenoxyacetylentetracarbonester und *Bis*-Ester A.

b) in Aceton (Methyl): *Bis*-Ester A.

c) in Alkohol { Methyl: *Bis*-Ester A : B = 48 : 52
Äthyl: *Bis*-Ester A und B.

4. Natriumnitrophenoxymalonester und Jod:

a) Methyl: *Bis*-Ester A und B.

b) Äthyl: *Bis*-Ester A und B.

5. Nitrophenoxybrommalonsäuredimethylester und Natriummethylat:

Nitrophenoxymethoxymalonsäuredimethylester und *Bis*-Ester A.

Experimenteller Teil.

Bis-*o*-nitrophenoxy-malonsäuredimethylester, $(NO_2.C_6H_4.O)_2C(CO.O.CH_3)_2$.

5.64 g Natrium-*o*-nitrophenolat, 5.075 g Dibrommalonsäuredimethylester und 50 ccm Xylol (0.35 Mol.) wurden 20 Stunden unter Rückfluß gekocht. Umsetzung 25 %.

20 g Salz,	18 g Ester,	100 Xylol	(0.62 Mol.),	20 Stdn.:			32.5 %.
5 » »	4.5 »	» 25 »	(0.62 »),	20 »	mit »Naturkupfer«:		37 %.
16.11 » »	14.5 »	» 25 »	(2 »),	20 »	»	»	95 »
16.11 » »	14.5 »	» 25 »	(2 »),	20 »	ohne	»	92 »

Die Reaktionsmasse war sehr dunkel und dickflüssig. Die Isolierung des Verkettungsprodukts ergab sehr geringe Ausbeuten. Die nach längerem Stehen in der Kälte abgeschiedenen Krystalle wurden aus Methylalkohol umkrystallisiert. Glänzende, gelbliche Nädelchen, Schmp. 131°. Schwer löslich in kaltem Holzgeist, leicht löslich in den anderen gebräuchlichen organischen Solventien.

0.1600 g Sbst.: 0.2943 g CO_2, 0.0492 g H_2O. — 0.1210 g Sbst.: 0.2228 g CO_2, 0.0372 g H_2O. — 0.2609 g Sbst.: 15.5 ccm N (18°, 756 mm). — 0.1424 g Sbst.: 8.6 ccm N (18°, 756 mm).

$C_{17}H_{14}O_{10}N_2$. Ber. C 50.24, H 3.45, N 6.90.
Gef. » 50.17, 50.21, » 3.44, 3.51, » 6.95, 7.06.

Bis-*o*-nitrophenoxy-malonsäurediäthylester, $(NO_2.C_6H_4.O)_2C(CO.O.C_2H_5)_2$.

5.64 g Na-Salz, 5.565 g Dibrommalonsäurediäthylester (Sdp. 137° bei 12 mm; ber. Br 50.3. Gef. Br 50.1), 50 g Xylol (0.35 Mol.), 20 Stdn.: 31 %.

16.1 g Na-Salz, 15.9 g Dibrommalonsäurediäthylester (Sdp. 137° bei 12 mm: ber. Br 50.3. Gef. Br 50.1), 25 Xylol (2 Mol.), 20 Stdn.: { 84 %. 90 »

Gelbliche Blättchen (aus Methylalkohol), Ausbeute und Löslichkeit wie zuvor. Schmp. 119°.

0.1028 g Sbst.: 0.1978 g CO_2, 0.0368 g H_2O. — 0.1120 g Sbst.: 0.2156 g CO_2, 0.0420 g H_2O. — 0.1812 g Sbst.: 10.1 ccm N (18°, 762 mm). — 0.1300 g Sbst.: 7.3 ccm N (21°, 762 mm).

$C_{19}H_{18}O_{10}N_2$. Ber. C 52.53, H 4.15, N 6.46.
Gef. » 52.48, 52.39, » 4.01, 4.18, » 6.59, 6.58.

Bis-m-nitrophenoxy-malonsäuredimethylester.

5.64 g Salz, 5.075 g Dibromester, 50 ccm Xylol (0.35 Mol.), 20 Stunden: 91 %.
20 » » 18 g Ester, 100 ccm Xylol 0.62 Mol.), 4.5 Stunden: 97 %.

Aus dem Xylolrückstand (25 g ber. 26 g) schieden sich 18 g Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol 17 g vom Schmp. 100° lieferten. Gelbliche Prismen, die sich bei der Destillation im Vakuum zersetzten.

0.1450 g Sbst.: 0.3438 g CO_2, 0.0422 g H_2O. — 0.1979 g Sbst.: 0.3636 g CO_2, 0.0640 g H_2O. — 0.3125 g Sbst.: 18 ccm N (21°, 760 mm). — 0.1480 g Sbst.: 8.9 ccm N (22°, 756 mm).

$C_{17}H_{14}O_{10}N_2$. Ber. C 50.24, H 3.45, N 6.90.
Gef. » 50.18, 50.21, » 3.41, 3.62, » 6.90, 6.95.

Bis-m-nitrophenoxy-malonsäurediäthylester.

5.64 g Salz, 5.565 g Ester, 50 ccm Xylol (0.35 Mol.) nach 20 Stunden: 93 %.

Kleine, gelblich-weiße Prismen, Schmp. 72°; zersetzen sich bei der Destillation im Vakuum.

0.1542 g Sbst.: 0.2964 g CO_2, 0.0566 g H_2O. — 0.1907 g Sbst.: 0.3659 g CO_2, 0.0685 g H_2O. — 0.1659 g Sbst.: 9.4 ccm N (18°, 763 mm). — 0.1330 g Sbst.: 7.6 ccm N (21°, 764 mm).

$C_{19}H_{18}O_{10}N_2$. Ber. C 52.53, H 4.15, N 6.46.
Gef. » 52.43, 52.31, » 4.11, 4.02, » 6.65, 66.9.

Bis-p-nitrophenoxy-malonsäuredimethylester.

I. Aus Chlorbrommalonsäuredimethylester.

Dieser Ester wurde nach Analogie des Diäthylesters[1]) dargestellt. Farblose, durchsichtige, blätterige Krystalle, Schmp. 40—42° (aus Methylalkohol). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, Eisessig, Benzol; schwer löslich in Ligroin.

[1]) M. Conrad und C. Brückner, diese Berichte **24**, 2995 [1891].

0.7812 g Sbst.: 64.0 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$-Lösung nach Volhard.

$C_5H_6O_4ClBr$. Ber. ClBr 47.10. Gef. ClBr 47.31.

4.3 g Natrium-*p*-nitrophenolat, 3.3 g Ester, 25 ccm Xylol wurden bis zum Verschwinden der roten Farbe gekocht, wozu etwa 2 Tage nötig waren. Ein leichter Stich ins Rote war auch dann noch vorhanden. Die Masse wurde unter Zuhilfenahme von Benzol filtriert und der Rückstand des Filtrats nach dem Verdampfen der Lösungsmittel aus Methylalkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag anfangs bei 158—159; erst nach öfterem Umkrystallisieren wurde er für die schwerst löslichen Anteile bei 175° konstant. Die Analyse des A-Esters s. unten.

II. Aus Dibrommalonsäuredimethylester[1]).
(Schmp. 67°, ber. Br 55.2, gef. Br 55.1).

5.64 g Salz, 5.075 g Ester, 50 ccm Xylol (0.35 Mol.) nach 20 Stdn.: 88 %.
32 g » 29 g » 50 » » (2 Mol.) nach 3 Stunden: 96 »

Die mit Benzol extrahierte Salzmenge betrug von letzterem Ansatz 20.5 g, der Benzol-Xylolrückstand 40 g, der nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 175° besaß. Bei einer Wiederholung wurden 20.5 g Salz (ber. 20.6) und 38 g A-Ester vom Schmp. 175° erhalten; Ausbeute also quantitativ.

III. Aus Nitrophenoxybrommalonsäuredimethylester,

$$\begin{matrix} NO_2.C_6H_4.O \\ Br \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO.O.CH_3 \\ CO.O.CH_3 \end{matrix}$$ (s. die vorige Abhandlung).

4.2 g Natriumnitrophenolat, 8.7 g Ester, 25 ccm Xylol wurden 30 Stunden gekocht.

Die Titration des mit Benzol extrahierten Bromnatriums ergab 96 % Umsetzung. Der Benzol-Xylolrückstand (10 g, ber. 10.2 g) wurde durch Krystallisation aus Methylalkohol zerlegt in A-Ester 8.5 g, Schmp. 175°, 0.2 g Zwischenfraktion; B-Ester 0.9 g, Schmp. 135°, 0.1 g Mutterlaugenrest. Verhältnis von A : B = 90 : 10.

Nach den Analysen erwiesen sich A und B als isomer. Die geschilderte Bildung sowie die im folgenden noch zu beschreibenden Darstellungen sprechen für die normale Konstitution:

$$\begin{matrix} NO_2-C_6H_4-O \\ NO_2-C_6H_4-O \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO-O-CH_3 \\ CO-O-CH_3 \end{matrix}.$$

A-Form. Schmp. 175°.

Glänzende, farblose Nadeln, die unter dem Mikroskop als langgestreckte, vierseitige, schiefwinklige Tafeln erscheinen. Sehr schwer

---

[1]) C. A. Bischoff, ibid. **29**, 1277 [1896].

löslich in Ligroin, schwer in Methyl-, Äthylalkohol, Benzol, leicht in Chloroform, Aceton, Essigester, Eisessig.

Analysen der auf acht verschiedenen Wegen (I—III s. o., IV—VIII s. u.) erhaltenen Präparate (eine IX. Darstellung ist unten bei der Umsetzung des *bis*-nitrophenoxymalonsauren Silbers mit Jodmethyl erwähnt):

I. 0.1072 g Sbst.: 0.1978 g CO_2, 0.0367 g H_2O. — 0.2246 g Sbst.: 13.2 ccm N (16°, 772 mm).

II. 0.2031 g Sbst.: 0.3727 g CO_2, 0.0668 g H_2O. — 0.1850 g Sbst.: 0.3368 g CO_2, 0.0588 g H_2O. — 0.1846 g Sbst.: 11 ccm N (20°, 776 mm). — 0.2448 g Sbst.: 14.4 ccm N (20°, 765 mm).

III. 0.1622 g Sbst.: 0.2980 g CO_2, 0.0525 g H_2O. — 0.1611 g Sbst.: 0.2970 g CO_2, 0.0515 g H_2O. — 0.1560 g Sbst.: 9.5 ccm N (26°, 762 mm). — 0.1565 g Sbst.: 9.6 ccm N (26°, 762 mm).

IV. 0.1612 g Sbst.: 0.2966 g CO_2, 0.0509 g H_2O. — 0.1630 g Sbst.: 0.2995 g CO_2, 0.0524 g H_2O. — 0.1750 g Sbst.: 10.6 ccm N (27°, 754 mm). — 0.1751 g Sbst.: 10.8 ccm N (26°, 753 mm).

V. 0.2029 g Sbst.: 0.3631 g CO_2, 0.0655 g H_2O. — 0.1820 g Sbst.: 0.3342 g CO_2, 0.0592 g H_2O. — 0.1895 g Sbst.: 11.2 ccm N (25°, 772 mm).

VI. 0.1520 g Sbst.: 0.2793 g CO_2, 0.0490 g H_2O. — 0.1600 g Sbst.: 0.2939 g CO_2, 0.0525 g H_2O. — 0.2085 g Sbst.: 12.4 ccm N (22°, 764 mm). — 0.2449 g Sbst.: 15 ccm N (23°, 761 mm).

VII. 0.1709 g Sbst.: 0.3159 g CO_2, 0.0563 g H_2O. — 0.1811 g Sbst.: 0.3351 g CO_2, 0.0600 g H_2O. — 0.1912 g Sbst.: 11.5 ccm N (21°, 776 mm).

VIII. 0.1610 g Sbst.: 0.2958 g CO_2, 0.0529 g H_2O. — 0.1605 g Sbst.: 9.8 ccm N (25°, 757 mm).

$C_{17}H_{14}O_{10}N_2$.	Ber.		C 50.24,	H 3.45,	N 6.90.
	Gef.	I.	» 50.32,	» 3.83,	» 6.96.
	»	II.	» 50.03, 50.08,	» 3.68, 3.55,	» 7.02, 6.92.
	»	III.	» 50.11, 50.28,	» 3.62, 3.62,	» 6.99, 7.04.
	»	IV.	» 50.19, 50.10,	» 3.53, 3.60,	» 6.86, 7.0.
	»	V.	» 49.93, 50.07,	» 3.61, 3.62,	» 6.90.
	»	VI.	» 50.11, 50.08,	» 3.61, 3.67,	» 6.94, 7.08.
	»	VII.	» 50.43, 50.55,	» 3.69, 3.71,	» 7.12.
	»	VIII.	» 50.10,	» 3.62,	» 6.99.

B-Form. Schmp. 136°.

Weiße Nadeln, die unter dem Mikroskop wie die A-Form aussehen. In den oben angeführten Lösungsmitteln im allgemeinen leichter löslich als die A-Form. Bestes Trennungsmittel ist heißer Methylalkohol. Beim Erhitzen im Destillierkölbchen (b = 20 mm) stieg das Thermometer unregelmäßig, wobei ein gelbliches Öl überging. Als die Dampftemperatur 190° betrug, fand Zersetzung unter Gasentwicklung statt. Das Destillat erstarrte und erwies sich nach dem Umkrystallisieren als der Ausgangskörper.

Analysen der auf vier verschiedenen Wegen erhaltenen Präparate (III s. o., IV, VI und VII und noch andere Bildungsweisen s. u.).

III. 0.1604 g Sbst.: 0.2948 g CO_2, 0.0503 g H_2O. — 0.1500 g Sbst.: 9.3 ccm N (26°, 761 mm). — 0.1496 g Sbst.: 9.2 ccm N (26°, 761 mm).

IV. 0.1065 g Sbst.: 6.5 ccm N (25°, 757 mm).

VI. 0.1350 g Sbst.: 0.2497 g CO_2, 0.0450 g H_2O. — 0.2209 g Sbst.: 0.4070 g CO_2, 0.0690 g H_2O. — 0.1723 g Sbst.: 10.6 ccm N (24°, 765 mm). — 0.1985 g Sbst.: 12.2 ccm N (21°, 764 mm).

$C_{17}H_{14}O_{10}N_2$.	Ber.	C 50.24,	H 3.45,	N 6.90.
	Gef. III.	» 50.14,	» 3.51,	» 6.99, 7.04.
	» IV.	» —	» —	» 6.98.
	» VI.	» 50.09, 50.25,	» 3.73, 3.53,	» 7.14, 7.19.
	» VII.	» 50.23, 50.10,	» 3.53, 3.67,	» 7.02.

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden mit dem Beckmannschen Apparat durch Messung der Siedepunktserhöhung in Aceton und der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol ausgeführt.

I. Aceton.

A-Form:	g Aceton	g Substanz	Δ	Mol. ber. (K = 17.2)
	16.5	0.3596	0.087	431
	16.5	0.636	0.155	428
	16.5	0.874	0.227	401
	16.5	1.1428	0.310	384
B-Form:	10.45	0.2958	0.113	431
	10.45	0.5568	0.227	404

II. Benzol.

A-Form:	g Benzol	g Substanz	Δ	Mol. ber. (K = 50)
	21.7	0.3227	0.193	385
B-Form:	22.33	0.3212	0.195	369

Wegen der Schwerlöslichkeit in Benzol konnten weitere Substanzmengen nicht zugesetzt werden.

Die Formel $C_{17}H_{14}O_{10}N_2$ verlangt 406. Beide Ester sind mithin monomolekular.

Die Ablesungen im Abbéschen Refraktometer in Acetophenonlösung, die 6.66 % der Ester enthielt, ergaben bei 25.5° für die A-Form $n_D = 1.532$; $z = 32.0$; für die B-Form $n_D = 1.532$; $z = 32.0$; mithin $n_F - n_C = 0.02057$, während das benutzte Acetophenon, Sdp. 195—195.5° bei 751 mm, $n_D = 1.5288$, $z = 32.7$, mithin $n_F - n_C = 0.01944$ ergab. Wegen der Schwerlöslichkeit der A-Form konnten konzentrierte Lösungen nicht verwendet werden.

Beide Ester verseifen sich sehr leicht. Die Messungen ergaben bei 25° für Lösungen in Aceton unter Anwendung von alkoholi-

schem Natron in den früher[1]) verwendeten Molenkonzentrationen folgende Prozente:

	Ester g	Aceton ccm	$^{n}/_{50}$ NaOH ccm	1.5′	5′	10′	15′	20′	25′	35′	55′	115′	235′
A	1.015	20	50	49.6	61.1	65.3	—	72.6	—	81.5	87.3	91.4	97.2
B	0.5075	10	25	—	59.7	64.2	66 2	—	68.4	—	74.7	77.6	—

Die erste Hälfte des Prozesses wird also bei den Estern fast gleich rasch in kürzester Zeit erreicht. Versuche, durch halbseitige Verseifung saure Ester darzustellen, waren erfolglos. Vergleicht man die Prozentzahlen mit den früher[2]) für 34 zweibasische Ester ermittelten, so entspricht A ungefähr den Oxalsäureditolylestern, B dem Oxalsäurediphenylester, so daß wohl kaum an eine größere Strukturdifferenz gedacht werden kann. Die aus beiden Estern erhaltene *Bis*-nitrophenoxymalonsäure (s. u.) sowie deren Spaltungsprodukt, die *Bis*-nitrophenoxyessigsäure (s. u.) wiesen keine Unterschiede auf, je nach dem sie aus A oder B erhalten waren.

Beide Ester werden in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid nicht gefärbt, dagegen erzeugt wäßriges, alkoholisches Alkali Gelbfärbung, die durch Säuren, auch durch Essigsäure wieder zum Verschwinden gebracht werden kann.

Umlagerungsversuche nach Art der früher bei den stereoisomeren Disubstituten der Bernsteinsäure und Glutarsäure mit Erfolg durchgeführten, ließen sich direkt nicht erzielen. Aus den Schmelzflüssen werden die ursprünglichen Formen zurückgewonnen, bei längerem Erhitzen tritt Zersetzung ein; als die B-Form mit wäßriger Salzsäure gekocht wurde, ging sie nicht in die A-Form über, sondern lieferte aus dem in Soda löslichen Teil die *Bis*-nitrophenoxyessigsäure, während der in Soda unlösliche Teil sich als ein Gemisch des unveränderten B-Esters mit dem Bisnitrophenoxyessigsäuremethylester (s. u.) darstellte. Beim Versuch, den A-Ester in die B-Form überzuführen durch etwaige Addition und Wiederabspaltung von Natriumphenolat wurde bei Verwendung von Aceton beobachtet, daß das Phenolat, das für sich in Aceton unlöslich ist, sich in der Acetonlösung des Esters löste, wobei Gelbfärbung eintrat. Nach eintägigem Stehen trat eine nicht filtrierbare geringe Ausscheidung ein. Es wurde das Aceton im Vakuumexsiccator verdunstet, der

---

[1]) C. A. Bischoff und A. von Hedenström, diese Berichte **35**, 3433, 4096 [1902].

[2]) l. c. 4096.

Rückstand mit kaltem Methylalkohol gewaschen, wobei das Natriumphenolat in Lösung ging und der verwendete Ester regeneriert wurde.

Dagegen gelang eine partielle Verwandlung des A-Esters in die B-Form durch Natriummethylat. 0.6 g Natrium wurden in 20 ccm Methylalkohol gelöst, 10 g A-Ester vom Schmp. 175° in Aceton. Beim Vermischen der Lösungen trat sofort Gelbfärbung ein. Nun wurde trockene Kohlensäure durchgeleitet, von dem geringen Niederschlag (Natriumcarbonat) abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Die ausfallenden Krystalle wurden mit Sodalösung behandelt. Das Unlösliche, Schmp. 125—129°, erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol als B-Ester, Schmp. 136°.

0.1911 g Sbst.: 0.3520 g CO_2, 0.0642 g H_2O. — 0.1946 g Sbst.: 12.2 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{17}H_{14}O_{10}N_2$. Ber. C 50.24, H 3.45, N 6.90.
Gef. » 50.23, » 3.75, » 7.00.

Aus der Sodalösung wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure die *Bis*-nitrophenoxyessigsäure (s. u.) isoliert. Der A-Ester war also, soweit er nicht umgelagert war, verseift worden. Eine indirekte Umlagerung der B-Form in die A-Form ist gleichfalls gefunden worden. Die aus der B-Form erhaltene *Bis*-nitrophenoxymalonsäure (s. u.) ist, wie oben erwähnt, identisch mit der aus der A-Form erhaltenen. Bei der Veresterung mittels Methylalkohol und Salzsäure ergibt die Säure beide Esterformen.

IV. Darstellung von A und B aus *Bis*-nitrophenoxymalonsäure.

5.5 g Säure (s. u.) in 50 ccm Methylalkohol gelöst, wurden 2 Stunden mit trockenem Chlorwasserstoffgas in der Kälte behandelt, dann im Vakuum über Ätzkali eingetrocknet, in Äther gelöst und mit kalter Sodalösung geschüttelt. Aus der Sodalösung wurden 1.2 g Säure regeneriert. Die ätherische Lösung der Ester wurde mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert. Aus dem Destillationsrückstand wurden durch fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol erhalten: A 3.4 g, Schmp. 175°; B 0.6 g, Schmp. 135°; 0.1 g Mutterlaugerückstand. A:B = 85:15. Bei einer Wiederholung mit 11 g Säure wurden nach 4-stündigem Einleiten von Chlorwasserstoff erhalten: A 6 g, Schmp. 172—175°; B 2.0 g Schmp. 132—135°. Zwischenfraktionen: 0.5 g. A:B = 75:25.

Zu den beschriebenen vier normalen Bildungen des *Bis*-nitrophenoxymalonsäuredimethylesters kommt noch für die A-Form die unten zu erwähnende, aus dem Silbersalz der *Bis*-nitrophen-

oxysäuremalonsäure mittels Jodmethyl. Außerdem aber trat *Bis*-nitrophenoxymalonsäuredimethylester als abnormes Verkettungsprodukt bald nur in der A-Form, bald in beiden Formen bei den im folgenden beschriebenen Prozessen auf, bei denen als weitere »Ausweichprodukte« nach früheren Erfahrungen

Dicarbintetracarbonsäureester, $\begin{matrix} CH_3O.CO \\ CH_3O.CO \end{matrix}>C:C<\begin{matrix} CO.OCH_3 \\ CO.OCH_3 \end{matrix}$,

Methoxymalonester, $CH_3O.CH(CO.OCH_3)_2$,

Dimethoxymalonester, $(CH_3O)_2C(CO.CCH_3)_2$,

Mesoxalester, $(HO)_2C(COOCH_3)_2$,

zu erwarten gewesen wären, aber nicht aufgefunden wurden.

V. a) 17.4 g *p*-Nitrophenoxybrommalonsäuredimethylester (s. die vorhergehende Abhandlung), 14.6 g Natriumnitrophenoxymalonsäuredimethylester (ebenda) und 50 ccm Xylol wurden 3 Stunden gekocht. Die heller gewordene Masse wurde filtriert nnd der Rückstand mit Benzol extrahiert. Es blieben 5.5 g (ber. für NaBr 5.15 g) mit 60.2 % Brom (ber. für NaBr 77.7). Als Ionenbrom sind mithin 3.31 g nachgewiesen, also 85 % Umsetzung. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel blieben 25.7 g (ber. 26.8). Gesamtverlust mithin nur 0.8 g. Es sind also keine flüchtigen Produkte entstanden. Dem Rückstand wurden durch Anreiben mit Ligroin (Sdp. 50—60°) und wenig Methylalkohol 4 g bräunliches Öl entzogen, das auch nach 2-jährigem Stehen nicht krystallisierte. Es enthielt 4.6 % Brom und 5.6 % Stickstoff. Bei der fraktionierten Krystallisation der nachgebliebenen 20.5 g wurden außer den gleich zu besprechenden, bromfreien, farblosen Fraktionen noch 4 g ölige, gelbliche, mit Krystallen durchsetzte Mutterlaugenrückstände erhalten, die 10.9 % Brom und 6.1 % Stickstoff enthielten. Hieraus berechnet sich für organisch gebundenes Brom 0.184 g bezw. 0.437 g, was zusammen mit dem Ionenbrom 3.932 (ber. 4.0 g) macht. Die Zerlegung der 20.5 g (Verlust 0.8 g) Krystallanteile durch heißes Benzol ergab

a) 6 g Schmp. 203° (s. u.: *Bis-p*-nitrophenoxyacetylentetracarbonsäureester) mit 5.2 % N = 0.312 g,

b) 5 g Schmp. 170° mit 6.9 % N = 0.3449 g,

c) 5.3 g Schmp. 160° mit 6.9 % N = 0.3657 g.

Rechnet man hierzu den Stickstoffgehalt der Öle bezw. Mutterlaugen (s. o.) mit 0.248 und 0.2241 g, so ergibt sich die Stickstoffsumme 1.495 (ber. 1.40), was als eine befriedigende Übereinstimmung bezeichnet werden darf. Aus b) und c) wurde durch Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol nur ein Körper, die A-Form des *Bis-p*-nitrophenoxymalonsäuredimethylesters (s. o.) erhalten. In den geringen Mutterlaugen war weder die B-Form vorhanden noch der speziell gesuchte Dicarbintetracarbonsäuretetramethylester (Schmp. 121°). Ein besonderer Versuch zeigte, daß dieser Körper von dem *Bis*-Ester durch fraktionierte Krystallisation aus Ligroin vom

Sdp. 70—80° getrennt werden kann. Die Trennung gelingt auch durch Destillation im Vakuum. Als 1 g *Bis*-Ester (Schmp. 175°) und 1.5 g Dicarbonester bei 18 mm im Metallbad auf 250—280° erhitzt wurden, ging von 180—190° (Sdp. 194°) 1 g Dicarbinester (Schmp. 120°) über. Bei 256° Badtemperatur traten Dämpfe auf. Der Rückstand betrug 1 g, die nach dem Auskochen mit Methylalkohol gegen 165° schmolzen. Es wurden daher später die von anderen Darstellungen her erübrigten Öle bezw. Mutterlaugen im Vakuum abdestilliert, ohne das jemals der Dicarbinester sich gezeigt hätte. Zum Nachweis dieses Esters eignet sich auch das

Tetraanilid, $\frac{C_6H_5-NH-CO}{C_6H_5-NH-CO}>C:C<\frac{CO-NH-C_6H_5}{CO-NH-C_6H_5}$

doch ist die Bildung eine unvollständige. Aus 13 g Ester und 9.4 g Anilin (2 Mol.) wurden nach 6-stündigem Sieden 5 g Rohanilin (4 g Sdp. 180°) durch Salzsäure regeneriert. Das in Äther unlösliche Reaktionsprodukt wurde zuerst mit Holzgeist, dann mit einem Gemisch von Methylalkohol und Oxalsäureäthylester ausgekocht und zuletzt mit Oxalester in der Hitze gelöst. Es schieden sich beim Erkalten glänzende mikroskopische Prismen und Nädelchen aus, die bei 264° erweichten und bei 270° unter Zersetzung schmolzen. Sie sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich.

0.1494 g Sbst.: 14.4 ccm N (17°, 763 mm).

$C_{30}H_{24}O_4N_4$. Ber. N 11.1. Gef. N 11.42.

b) 13.85 g Natriumverbindung, 15.35 g Brom-Ester wurden 6 Stunden gekocht. Bei der Aufarbeitung wurden vom Reaktionsprodukt (ber. 29.2 g) 26.4 g fraktioniert mit Ligroin, dann mit Benzol ausgekocht, zuletzt mit Benzol extrahiert. Hier ergaben sich aus Ligroin: 1) 0.75 g, in denen wenige Krystalle des *p*-Nitrophenoxymalonsäuredimethylesters (Schmp. 99—101°) enthalten waren (entsprechend 0.04 g N); aus Benzol: 2) 5.5 g Schmp. 152—160° und 6.9 g Schmp. 158—166° — Gemische des genannten mit der A-Form des *Bis*-Esters (entsprechend 0.744 g N): 3) 4.8 g Schmp. 176—188°, Gemisch des *Bis*-Malonesters mit dem *Bis*-Acetylenester (entsprechend 0.288 g N): 4) 2.7 g Schmp. 196—201° *Bis*-Acetylenester (entsprechend 0.140 g N). Bei der Zerlegung dieser Gemische mittels Methylalkohol resultierten 2.8 g ölige Mutterlaugen, die 4.7 % Brom enthielten. Schließlich waren 4 g Natriumverbindungen nachgeblieben. Der Verlust bei diesen Trennungen war also 26.4—24.65 = 1.75 g. Die Analyse der Na-Verbindungen ergab Jonenbrom nach Volhard 50.8 % (ber. für NaBr 77.7 %); Na (als Na_2SO_4 bestimmt) 20.3 %; N 2.25, C 10.95, H 1.25 %. Während die Stickstoffbilanz befriedigt, ist es auch hier nicht möglich gewesen, das Verbleiben des einen Malonsäureesterrestes aufzuklären. Die B-Form des *Bis*-Esters wurde hier gleichfalls nicht beobachtet.

c) 0.5 g Natrium in 20 ccm Methylalkohol wurden mit 5.85 g Nitrophenoxymalonsäuredimethylester versetzt, der Alkohol im Vakuum

abdestilliert und die hinterbliebene Natriumverbindung mit 7.6 g Nitrophenoxybrommalonsäuredimethylester in 100 ccm Aceton bis zur Entfärbung gekocht. Bei der fraktionierten Krystallisation des Reaktionsprodukts aus Methylalkohol enthielten die vier ersten schwer löslichen Anteile nur die A-Form des *Bis*-Nitrophenoxymalonsäuredimethylesters. Die folgenden niedriger schmelzenden Fraktionen lieferten lediglich den Ausgangsester Schmp. 99—102° statt 101°. Die Mutterlauge war bromfrei, die Umsetzung des Bromesters also ebenso vollständig wie bei den folgenden Umsetzungen in Methylalkohol. Daß ein Teil des Ausgangsesters regeneriert wurde, ist jedenfalls auf die partielle Alkoholyse der Natriumverbindung zurückzuführen.

VI. 1) 17.4 g Nitrophenoxybrommalonsäuredimethylester in 100 ccm warmem Methylalkohol gelöst;

2) 1.15 g Natriummetall in 10 ccm Methylalkohol;

3) 13.5 g Nitrophenoxymalonsäuredimethylester in 150 ccm warmem Methylalkohol gelöst.

Beim Vermischen von 2) und 3) entstand eine tiefrote Lösung. Beim Zugeben von 1) wurde die Farbe zusehends heller bis weingelb. Der Methylalkohol wurde abdestilliert. Der Rückstand (ber. 31.9 g) betrug 30.7 (im Wiederholungsfall 30.8 g). Nach dem Extrahieren mit Benzol blieben 5.95 bezw. 6.0 g (ber. für NaBr 5.15 g). Die Titration nach Volhard ergab 95 bezw. 97 % Umsetzung. Benzolrückstand: 24.5 bezw. 24.8 g. Ihm entzog Ligroin, das mit wenig Methylalkohol versetzt war, 3.25 bezw. 4.1 g bromfreies Öl als leichtest löslichen Bestandteil mit 5.1 bezw. 4.7 % Stickstoff. Bei der zweimaligen Rektifikation im Vakuum (b = 13 mm) wurden unter teilweiser Zersetzung hieraus zwei Hauptfraktionen erhalten: a) —180°, helles Öl mit 2.8 bezw. 2.9 % N, b) 180—200° dickes Öl mit 5.5 % N. Die Vorläufe enthalten also offenbar einen stickstofffreien Körper; die zweite Fraktion, die auch nach längerem Stehen flüssig blieb, kann ein Gemisch des Nitrophenoxymalonsäuredimethylesters (Schmp. 101°, Sdp. 221—222° bei 15 mm, N = 5.2 %) mit dem im folgenden beschriebenen Nitrophenoxymethoxymalonsäuredimethylester (Schmp. 65—67°, Sdp. 188° bei 12 mm, N = 4.7 %) sein. Zu Trennungen reichten die Mengen nicht aus. Die durch Ligroin vom Öl befreiten krystallinischen Reste beider Portionen (20.5 bezw. 20.3 g) wurden vereinigt und systematisch zunächst mit Methylalkohol krystallisiert. Erhalten 1) *Bis*-Ester-A 10 g, Schmp. 175°. 2) 0.9 g Zwischenfraktionen, aus denen durch weiteres Umkrystallisieren *Bis*-nitrophenoxyessigsäuremethylester (s. u.), Schmp. 146°, isoliert wurde. 3) *Bis*-Ester-B 5 g, Schmp. 136°. 4) Mutterlaugenrückstände 25.8 g. Die Auskochungen der letzteren mit Ligroin vom Sdp. 70—80° ergaben die Fraktionen:

4. a) 2.8 g, Schmp. 65—75°, N = 5.3 %; b) 2.5 g, Schmp. 65—75°, N = 5.5 %;

c) 2.0 g, Schmp. 65—75°, N = 5.6 %, die nicht als Nitrophenoxymethoxymalonester (Schmp. 65—67°) anzusehen sind, da sie ebenso wie die folgenden d) 1.7 g, Schmp. 70—87°, N = 6.4 %;

e) 1.7 g, Schmp. 70 - 87°, N = 6.2 %; f) 1.3 g, Schmp. 80—95°, N = 5.1 %; durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Nitrophenoxymalonsäuredimethylester, Schmp. 101°, ergaben. Hier hätte sich der Dicarbintetracarbonsäuretetramethylester zeigen müssen.

Das beim Auskochen mit Ligroin ungelöst gebliebene wurde aus Methylalkohol krystallisiert.

g) 6.7 g, Schmp. 122—132°, N = 7.1 %; hieraus durch wiederholtes Umkrystallisieren: 6 g *Bis*-Ester-B, Schmp. 133—135° und wenig vom Schmelzintervall 88—100°; h) aus der Mutterlauge von g): 6.9 g, Schmp. 92—100°, die bei weiterer Zerlegung ebenso wie g) nur Fraktionen mit Schmp. 98—100° (5.6 % N) 99—101° (5.4 % N) also Nitrophenoxymalonsäuredimethylester lierferten.

Verhältnis der *Bis*-Ester-A : B = 48 : 52.

Die Destillation der letzten alkoholischen Mutterlaugen an der Luft ergab keinen Methoxy- oder Dimethoxymalonsäuredimethylester. Die Fraktion a) 200—270°, betrug nur 2.1 g uud war stickstoffhaltig. Ebenso die folgenden: b) 270—290° (3.2 g); c) 290—300° (1.6 g); d) oberhalb 300° (1.6 g). b) und d) schieden Krystalle ab, ihre Menge war aber zu gering, um sie mit dem vermuteten Nitrophenoxymethoxymalonsäuredimethylester (Schmp. 65—67°) zu identifizieren. Sie schmolzen teils zwischen 52 und 53° (b) teils von 57—59° (c). Jedenfalls war auch hier kein Dicarbintetracarbonsäuretetramethylester (Schmp. 121°) vorhanden.

VII. 1) 13.5 g Nitrophenoxymalonsäuredimethylester in 150 ccm Methylalkohol;

2) 1.15 g Natrium in 10 ccm Methylalkohol;

3) 6.3 g Jod in 100 ccm absolutem Äther. Die tiefrote Lösung von 1) und 2) entfärbte die partienweise zugegossene Jodlösung sofort. Nach dem Abdestillieren hinterblieben braune Krystalle, denen Wasser das Jodnatrium entzog. Unsetzung nach der Titration: 78.4 %. Das in Wasser unlösliche wurde aus Methylalkohol fraktioniert, krystallisiert und lieferte folgende Anteile: a) Schmp. 175°, b) Schmp. 146° (s. u. *Bis*-nitrophenoxyessigsäuremethylester), c) Schmp. 136°, d) Schmp. 101°, erwies sich als Ausgangsmaterial:

0.2656 g Sbst.: 12.4 ccm N (18°, 764 mm).

$C_{11}H_{11}O_7N$. Ber. N 5.20. Gef. N 5.52.

e) Die Mutterlaugen von d) lieferten nach längerem Stehen weitere Krystallanteile, aus denen durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol noch Anteile der sub b) und c) aufgeführten Körper, sowie ein Gemisch von a) und c), Schmp. 138—155° mit 7.11 % Stickstoff (ber. für *Bis*-nitrophenoxymalonsäuredimethylester, 6.90 %) erhalten wurde. Mit Rücksicht auf diese komplizierten Löslichkeitsverhältnisse mußte von einem quantitativen Aufarbeiten abgesehen

werden; auch das Verhältnis von A : B konnte hier nicht festgestellt werden.

VIII. 8.7 g Nitrophenoxybrommalonsäuredimethylester, in 100 ccm Methylalkohol gelöst, mit 0.57 g Natriummetall in 10 ccm Methylalkohol gelöst, vermischt, dann der Holzgeist verjagt. Die 8.8 g Rückstand mit Benzol extrahiert gaben 3.15 g Natriumsalz (Titration nach Volhard: 87.5 % Umsetzung). Aus dem Benzolrückstand (5.5 g) wurden durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol 0.99 g *Bis*-nitrophenoxymalonsäuredimethylester, Schmp. 175° (s. o.), isoliert und 0.4 g Zwischenfraktionen. Der Rest ergab nach mehrfacher Krystallisation aus niedrig siedendem Ligroin 4.1 g glänzend weiße Blättchen, die in Ligroin schwer, in Eisessig gut, in den übrigen organischen Lösungsmitteln leicht löslich waren. Schmp. 65—67°. Sdp. 188° bei 12 mm.

0.1810 g Sbst.: 0.3199 g CO_2, 0.0725 g H_2O. — 0.1342 g Sbst.: 0.2378 g CO_2, 0.0526 g H_2O. — 0.1511 g Sbst.: 6.4 ccm N (27°, 757 mm). — 0.2620 g Sbst.: 8.5 ccm N (27°, 757 mm).

$C_{12}H_{13}O_8N$.	Ber.	C 48.16,	H 4.35,	N 4.68.
	Gef.	» 48.19, 48.33,	» 4.69, 4.39,	» 4.81, 4.78.

Hiernach liegt das normale Substitutionsprodukt:

p-Nitrophenoxy-methoxy-malonsäuredimethylester,

$$\begin{matrix} NO_2.C_6H_4.O \\ CH_3.O \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO.OCH_3 \\ CO.OCH_3 \end{matrix},$$

vor. Der den 0.99 g Bisnitrophenoxy-Ester entsprechende Bismethoxy-Ester (ber. 0.47 g):

$$\begin{matrix} NO_2.C_6H_4.O \\ NO_2.C_6H_4.O \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO.OCH_3 \\ CO.OCH_3 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_3.O \\ CH_3.O \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO.OCH_3 \\ CO.OCH_3 \end{matrix},$$

konnte nicht gefunden werden.

Bis-p-nitrophenoxy-malonsäurediäthylester,
$(NO_2.C_6H_4.O)_2C(CO.OC_2H_5)_2$. A-Form, Schmp. 144°.

Langgestreckte schmale, sechsseitige Tafeln oder Haufwerk von Nadeln aus Äthylalkohol. Am schwersten löslich in Ligroin, mit zunehmender Leichtigkeit in Methyl-, Äthylalkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, Essigester, Eisessig.

Analysen der auf acht Wegen erhaltenen Präparate (s. u.):

I. 0.1294 g Sbst.: 0.2485 g CO_2, 0.0509 g H_2O. — 0.1592 g Sbst.: 9.6 ccm N (22°, 751 mm).

II. 0.1331 g Sbst.: 0.2560 g CO_2, 0.0497 g H_2O. — 0.1810 g Sbst.: 10.1 ccm N (21°, 776 mm).

III. 0.1402 g Sbst.: 0.2632 g CO_2, 0.0534 g H_2O. — 0.1500 g Sbst.: 0.2880 g CO_2, 0.0566 g H_2O. — 0.2016 g Sbst.: 11.8 ccm N (22°, 762 mm). — 0.1710 g Sbst.: 9.8 ccm N (20°, 760 mm).

IV. 0.1420 g Sbst.: 0.2723 g CO_2, 0.0536 g H_2O. — 0.1603 g Sbst.: 0.3081 g CO_2, 0.0615 g H_2O. — 0.1611 g Sbst.: 9.3 ccm N (28°, 758 mm). — 0.2040 g Sbst.: 12.4 ccm N (28°, 758 mm).

V. 0.1415 g Sbst.: 0.2719 g CO_2, 0.0519 g H_2O. — 0.1652 g Sbst.: 0.3174 g CO_2, 0.0629 g H_2O. — 0.1630 g Sbst.: 9.4 ccm N (25°, 757 mm). — 0.1710 g Sbst.: 10.0 ccm N (25°, 757 mm).

VI. 0.1610 g Sbst.: 0.3092 g CO_2, 0.0596 g H_2O. — 0.1583 g Sbst.: 0.3042 g CO_2, 0.0602 g H_2O. — 0.1610 g Sbst.: 9.4 ccm N (26°, 761 mm). — 0.1561 g Sbst.: 9.2 ccm N (26°, 762 mm).

VII. 0.1510 g Sbst.: 0.2903 g CO_2, 0.0699 g H_2O. — 0.1801 g Sbst.: 10.4 ccm N (16°, 739 mm). — 0.1799 g Sbst.: 10.2 ccm N (19°, 776 mm).

VIII. 0.2017 g Sbst.: 0.3882 g CO_2, 0.0759 g H_2O — 0.2080 g Sbst.: 12.0 ccm N (23°, 759 mm).

$C_{19}H_{18}O_{10}N_2$.	Ber.	C 52.53,	H 4.15,	N 6.46.
	Gef. I.	» 52.37,	» 4.40,	» 6.90.
	» II.	» 52.44,	» 4.18,	» 6.65.
	» III.	» 52.41, 52.35,	» 4.26, 4.22,	» 6.81, 6.70.
	» IV.	» 52.30, 52.42,	» 4.22, 4.20,	» 6.68, 6.91.
	» V.	» 52.42, 52.41,	» 4.01, 4.26,	» 6.60, 6.69.
	» VI.	» 52.38, 52.41,	» 4.14, 4.26,	» 6.69, 6.67.
	» VII.	» 52.51,	» 4.11,	» 6.50, 6.61.
	» VIII.	» 52.48,	» 4.22,	» 6.66.

B-Form, Schmp. 119°.

Weiße, schwach gelbstichige Nadeln (aus Weingeist).

In allen Solventien leichter löslich als die A-Form. Trennungsmittel: Äthylalkohol. Verhält sich beim Erhitzen unter 20 mm wie die B-Form des Methylesters.

Analysen der auf drei Wegen erhaltenen Präparate (siehe die Methoden V, VII und VIII im Folgenden):

V. 0.1440 g Sbst.: 0.2766 g CO_2, 0.0544 g H_2O. — 0.1800 g Sbst.: 10.5 ccm N (27°, 754 mm). — 0.1712 g Sbst.: 10.2 ccm N (25°. 757 mm).

VII. 0.1521 g Sbst.: 0.2922 g CO_2, 0.0595 g H_2O. — 0.1641 g Sbst.: 0.3152 g CO_2, 0.0639 g H_2O. — 0.1741 g Sbst.: 10.1 ccm N (19°, 758 mm). — 0.2259 g Sbst.: 13.4 ccm N (21°, 758 mm).

VIII. 0.1642 g Sbst.: 0.3165 g CO_2, 0.0630 g H_2O. — 0.1804 g Sbst.: 10.4 ccm N (17°, 758 mm). — 0.1890 g Sbst.: 10.9 ccm N (17°, 758 mm).

$C_{19}H_{18}O_{10}N_2$.	Ber.	C 52.53,	H 4.15,	N 6.46.
	Gef. V.	» 52.37,	» 4.22,	» 6.60, 6.69.
	» VII.	» 52.41, 52.38,	» 4.38, 4.35,	» 6.78, 6.89.
	» VIII.	» 52.57, 52.60,	» 4.29, 4.24,	» 6.79, 6.79.

Darstellungen aus:

I. Dichlormalonsäureester (im Überschuß) wurde mit Natrium-*p*-nitrophenolat im Ölbad auf 200° erhitzt, bis die rote Farbe verschwunden war. Die Masse wurde mit Äther extrahiert, der nach dem Abdestillieren des Äthers sich ausscheidende feste Teil abgenutscht und aus dem Filtrat der überschüssige Dichlormalonester im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde beim Reiben mit Methylalkohol krystallinisch. Die vereinigten festen Produkte lieferten beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol die A-Form, Schmp. 144°. Die Mutterlaugen gaben Öle.

II. 13.65 g Chlorbrommalonsäurediäthylester, 16.1 g Natriumnitrophenolat und 50 ccm Xylol ließen auch nach 20-stündigem Kochen die Rotfärbung deutlich erkennen. Bei Verwendung von überschüssigem Halogenester dagegen verschwand sie. Aufarbeitung und Resultat wie sub I. A-Form, Schmp. 144°.

III. 32.2 g Dibrommalonsäurediäthylester, 32 g Natriumsalz, 50 ccm Xylol (2 Mol.) hatten nach vierstündigem Kochen die rote Farbe verloren. Umsetzung zufolge der Titration 97 %; 43 g A-Ester; Schmp. 144°; geringe harzige Massen.

5.64 g Salz, 5.565 g Ester, 50 ccm Xylol (0.35 Mol.) nach 20 Stunden 86 % Umsetzung.

IV. 11.3 g Nitrophenoxybrommalonsäurediäthylester, 4.83 g Natriumnitrophenolat, 25 ccm Xylol hatten nach 9-stündigem Kochen 97 % Umsetzung gegeben. Der organische Rückstand wog 12.7 g (ber. 13 g): hieraus 12.5 g A-Ester; Schmp. 144° und 0.2 g bromhaltige Mutterlauge.

V. 10 g *Bis*-nitrophenoxymalonsäure in 100 g Äthylalkohol gelöst; 4 Stunden Chlorwasserstoffgas durchgeleitet. Nach der üblichen Aufarbeitung ergaben sich 6.1 g unveresterte Säure; 2.1 g A-Ester; Schmp. 144°; 0.5 g Zwischenfraktionen: 1.0 g B-Ester; Schmp. 119°; 0.3 g Mutterlauge. Hiernach kommen bei 100 Teilen etwa 52 A auf 48 B.

VI. 31 g Nitrophenoxybrommalonsäurediäthylester, 37.6 g Natriumnitrophenoxymalonsäurediäthylester, 50 ccm Xylol hatten nach 5-stündigem Kochen vollständige Umsetzung ergeben. Die fraktionierte Krystallisation der 55 g Rohester aus Alkohol ergab 12 g A-Ester; Schmp. 144°; 9 g Schmp. 107—109° (s. u. bei »*Bis*-nitrophenoxyacetylentetracarbonsäureäthylester«); 31 g bromfreie bräunliche zähe Öle, die auch nach längerem Stehen nur wenig Krystalle absetzten.

VII. 18.8 g Nitrophenoxybrommalonsäurediäthylester, der noch etwa 15 % unbromierten Ester enthielt, in 100 ccm Alkohol, 1.15 g Natrium, in 10 ccm Äthylalkohol gelöst, mit 14.85 g Nitrophenoxymalonsäurediäthylester, in 150 ccm warmem Alkohol gelöst, versetzt. Nach der Mischung der Ingredienzien wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verrieben, das wäßrige Filtrat nach Volhard titriert. Die Umsetzung betrug 78 % resp. da der Bromester 85-prozentig war, 92 %. Aus den in Wasser unlöslichen Anteilen (26.5 g) konnten durch fraktioniertes Auskochen mit Alkohol und darauffolgendes Umkrystallisieren isoliert werden: a) A-Ester,

Schmp. 144°, b) B-Ester, Schmp. 119°, c) Schmp. 85—86°. Letzteres war der Nitrophenoxymalonsäurediäthylester (siehe die vorhergehende Abhandlung).

0.1891 g Sbst.: 8.2 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{13}H_{15}O_7N$. Ber. N 4.71. Gef. N 5.05.

VIII. 14.85 g Nitrophenoxymalonsäurediäthylester in 150 ccm Alkohol, 1.15 g Natrium in 10 ccm Alkohol, 6.3 g Jod in 100 ccm absoluten Äther; nach erfolgter Reaktion ergab die fraktionierte Auskochung bezw. das Umkrystallisieren mit Äthylalkohol: a) A-Ester, Schmp. 144°, b) B-Ester, Schmp. 119°, c) Schmp. 85—86°; d) dunkelgefärbte jodoformhaltige Mutterlaugen, e) war das Ausgangsmaterial.

0.2110 g Sbst.: 9.0 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{13}H_{15}O_7N$. Ber. N 4.71. Gef. N 4.96.

Bis-nitrophenoxy-malonsäure, $(NO_2.C_6H_4.O)_2C(CO.OH)_2$.

Dargestellt durch Verseifung der Dimethyl- (4.4 g) bezw. Diäthylester (4.7 g), indem auf 1 Mol. 3 Mol. Ätzkali (1.7 g in 5 g Wasser) genommen und die Mischung durch einige Tropfen Alkohol benetzt wurde. Es wurde bis zum Eintreten der Lösung gekocht, dann erkalten lassen, mit Salzsäure übersäuert (manchmal fällt ein schwer lösliches saures Salz), ausgeäthert, der Äther mit Natriumsulfat getrocknet, vorsichtig eingeengt, mit Ligroin gefällt und der Rest des Äthers durch Verdunsten im Vakuum weggeschafft. Gereinigt durch Lösen in Äther und Fällen mit Ligroin.

Harte, rhomboedrische Krystalle ohne scharfen Schmelzpunkt. Bei 127—129° geht Kohlensäure weg, die Masse bleibt bis 185° fest, dann tritt bei 189° Schmelzen der entstandenen *Bis*-nitrophenoxyessigsäure (s. u.) ein. Letztere entsteht auch beim Eindunsten oder Kochen der wäßrigen Lösung, sowie beim Erhitzen der Rohsäure, wenn der Ätherrückstand im Dampfbad heißer wird als Ätherdampf. *Bis*-*p*-nitrophenoxymalonsäure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, so daß von der Bestimmung der elektrolytischen Dissociationskonstante abgesehen werden mußte; in heißem Wasser ist sie löslich und scheidet sich beim Erkalten sofort wieder ab. Schwer löslich ferner in Ligroin, Chloroform, Benzol; löslich in Eisessig unter Zersetzung; leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Äther, Aceton, Essigsäureäthylester.

Die Analysenpräparate stammen von den Methylestern der oben mit römischen Ziffern versehenen Darstellungen: a) VII. A-Form, b) VI. B-Form; den Äthylestern: c) II. A-Form; d) VII. A-Form; e) VIII B-Form.

a) 0.1770 g Sbst.: 0.3087 g CO_2, 0.0443 g H_2O. — 0.1841 g Sbst.: 0.3214 g CO_2, 0.0448 g H_2O. — 0.2028 g Sbst.: 13.0 ccm N (18°, 765 mm). — 0.1622 g Sbst.: 10.3 ccm N (19°, 773 mm).

b) 0.1621 g Sbst.: 0.2819 g CO_2, 0.0406 g H_2O. — 0.1600 g Sbst.: 0.2787 g CO_2, 0.0399 g H_2O. — 0.1600 g Sbst.: 10.5 ccm N (28°, 758 mm). — 0.1461 g Sbst.: 9.4 ccm N (23°, 769 mm).

c) 0.1600 g Sbst.: 0.2790 g CO_2, 0.0490 g H_2O. — 0.1501 g Sbst.: 0.2619 g CO_2, 0.0361 g H_2O. — 0.1910 g Sbst.: 12.7 ccm N (16°, 739 mm). — 0.1689 g Sbst.: 11.4 ccm N (22°, 748 mm).

d) 0.1876 g Sbst.: 0.3268 g CO_2, 0.0593 g H_2O. — 0.2058 g Sbst.: 0.3583 g CO_2, 0.0530 g H_2O. — 0.1622 g Sbst.: 10.7 ccm N (25°, 740 mm). — 0.1441 g Sbst.: 9.1 ccm N (20°, 760 mm).

e) 0.1501 g Sbst.: 0.2613 g CO_2, 0.0358 g H_2O. — 0.1700 g Sbst.: 0.2963 g CO_2, 0.0427 g H_2O. — 0.1600 g Sbst.: 10.4 ccm N (24°, 766 mm).

$C_{15}H_{10}O_{10}N_2$.	Ber.	C 47.62,	H 2.64,	N 7.41.
	Gef. a)	» 47.57, 47.61,	» 2.80, 2.72,	» 7.59, 7.55.
	» b)	» 47.54, 47.50,	» 2.81, 2.79,	» 7.42, 7.52.
	» c)	» 47.54, 47.57,	» 2.73, 2.69,	» 7.55, 7.70.
	» d)	» 47.51, 47.48,	» 2.61, 2.88,	» 7.38, 7.38.
	» e)	» 47.48, 47.53,	» 2.73, 2.81,	» 7.54, 7.55.

Natriumsalz. 10.6 g Säure in Methylalkohol mit 1.3 g Natrium in 30 ccm Methylalkohol vermischt, ergaben sofort einen weißen voluminösen Niederschlag. Aus dem Filtrat wurden nur noch 0.5 g Salz gewonnen. Das Natriumsalz wurde im Vakuumexsiccator getrocknet. Es färbt sich kanariengelb und löst sich leicht in Wasser mit schwach gelber Farbe, die Lösung reagiert neutral. Es ist schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol. Verbrennt an der Luft unter Verpuffung.

0.5038 g Sbst.: 0.1661 g Na_2SO_4. — 0.5237 g (bei 100° getrocknet) Sbst.: 0.1730 g Na_2SO_4.

$C_{15}H_8O_{10}N_2Na_2$. Ber. Na 10.9. Gef. Na 10.68, 10.7.

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit (Basizität) wurden 0.3297 g in 25 ccm Wasser gelöst = $^1/_{32}$ M ($\nu = 32$). Aus den Messungen resultierte $\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 32$, während für Dinatriumsalze zweibasischer organischer Säuren in der Literatur Werte von 15—20 sich finden.

Das Natriumsalz reagierte mit Jodmethyl weder in siedendem Benzol noch in Xylol. Als mit letzterem Lösungsmittel (10 bezw. 5 ccm) je 3 g Salz und 5 g Jodid auf 140° bezw. 200° unter Druck 4 Stunden erhitzt waren, ließ sich gleichfalls kein Ionenjod quantitativ bestimmt. Es hatten sich sehr geringe Mengen des *Bis*-Nitrophenoxyessigsäuredimethylester, Schmp. 145—146° gebildet. Mithin war Spaltung in Carbonat eingetreten. Im Rohr zeigte sich kleiner Druck. In etwas größerer Menge (2.5 g) entstand der *Bis*-nitrophenoxyessigester, Schmp. 146°, als 3 g Kalium (3 Atome) in 50 ccm Methylalkohol gelöst, mit 10.6 g A-Form des *Bis*-nitrophenoxymalonsäuredimethylesters, Schmp. 175° (1 Mol.) solange auf dem Wasserbad erwärmt wurden, bis alles gelöst war und die tiefgelbe Lösung mit 22 g Methyljodid (6 Mol.) weiter gekocht

wurde. Es trat sofort Aufhellung der Farbe und nach kurzer Zeit neutrale Reaktion ein. Nach dem Abdestillieren des Methylalkohols wurde der Rückstand mit Wasser behandelt und aus dem Ungelösten der substituierte Essigester durch Umkrystallisieren aus Benzol und Methylalkohol rein erhalten. Andere Krystallfraktionen wurden nicht beobachtet.

Silbersalz. Die alkoholische Lösung der Säure wurde mit in Alkohol gelöstem überschüssigem Silbernitrat versetzt, der weiße flockige Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Es ist löslich in Ammoniak, in Salpetersäure und verändert Aussehen und Zusammensetzung nicht bei 100°. Die bei Präparaten verschiedener Darstellung durch Titration nach Volhard ermittelten Prozente Silber schwankten von 33.9 bis 34.8, während für das wasserfreie neutrale Salz sich 36.5, für ein Salz mit 1 H_2O 34.8 berechnen. 3.75 g Salz wurden mit 2 g Jodmethyl und 10 ccm Benzol 2 Stunden gekocht, dann filtriert und der Niederschlag mit heißem Benzol gewaschen. Er gab an Salpetersäure kein Silber ab, war also Jodsilber. Aus dem Benzolfiltrat wurde durch Abdestillieren im Vakuum, Umkrystallisieren des Rückstands aus Aceton und Methylalkohol die A Form des *Bis*-Esters, Schmp. 174—175° erhalten.

Bis-*p*-nitrophenoxy-essigsäure, $(NO_2.C_6H_4.O)_2CH.CO.OH$.

Weiße, lange, verfilzte Nadeln (aus Wasser), Schmp. 188—189°.

Schwer löslich in Wasser, Ligroin, Benzol; löslich in Eisessig, Chloroform; leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Äther, Aceton, Essigester.

Die Analysenpräparate a—e waren gewonnen worden aus den ihrer Bezeichnung entsprechenden *Bis*-nitrophenoxymalonsäuren a—e (s. o.) durch Erhitzen auf 170° oder durch anhaltendes Kochen mit Wasser. Die zu den Analysen f—i verwendeten Präparate waren direkt aus den *Bis*-nitrophenoxymalonsäureestern gewonnen worden, indem nach der Verseifung die durch Salzsäure und Äther isolierte Rohsäure nach dem Abdestillieren des Äthers im Dampfbad belassen wurde. Es stammen f) aus Dimethylester A; g) aus Dimethylester B; h) und i) aus den entsprechenden Diäthylestern A und B. Die unter k) mitgeteilte Analyse bezieht sich auf die aus dem unten beschriebenen *Bis*-nitrophenoxyessigsäuremethylester durch Verseifung erhaltene Säure.

a) 0.1901 g Sbst.: 0.3501 g CO_2, 0.0515 g H_2O. — 0.1790 g Sbst.: 0.3295 g CO_2, 0.0495 g H_2O. — 0.2073 g Sbst.: 15.2 ccm N (17°, 745 mm). — 0.1748 g Sbst.: 12.8 ccm N (17°, 745 mm).

b) 0.1480 g Sbst.: 0.2726 g CO_2, 0.0413 g H_2O. — 0.1711 g Sbst.: 0.3152 g CO_2, 0.0482 g H_2O. — 0.1764 g Sbst.: 12.4 ccm N (16°, 765 mm). — 0.1528 g Sbst.: 10.8 ccm N (16°, 765 mm).

c) 0.1710 g Sbst.: 0.3218 g CO_2, 0.0509 g H_2O. — 0.1968 g Sbst.: 0.3616 g CO_2, 0.0584 g H_2O. — 0.1214 g Sbst.: 9.2 ccm N (25°, 740 mm). — 0.1350 g Sbst.: 10.1 ccm N (22°, 746 mm).

d) 0.1660 g Sbst.: 0.3049 g CO_2, 0.0499 g H_2O. — 0.1659 g Sbst.: 0.3046 g CO_2, 0.0492 g H_2O. — 0.1540 g Sbst.: 10.8 ccm N (19°, 767 mm). — 0.1310 g Sbst.: 9.2 ccm N (19°, 767 mm).

e) 0.1420 g Sbst.: 0.2613 g CO_2, 0.0391 g H_2O. — 0.1411 g Sbst.: 0.2605 g CO_2, 0.0394 g H_2O. — 0.1731 g Sbst.: 12.7 ccm N (26°, 762 mm). — 0.1731 g Sbsf.: 12.6 ccm N (18°, 765 mm).

f) 0.1390 g Sbst.: 0.2616 g CO_2, 0.0395 g H_2O. — 0.1300 g Sbst.: 0.2394 g CO_2, 0.0371 g H_2O. — 0.1366 g Sbst.: 10.2 ccm N (27°, 767 mm). — 0.1365 g Sbst.: 10.2 ccm N (28°, 768 mm).

g) 0.2019 g Sbst.: 14.4 ccm N (18°, 765 mm). — 0.1860 g Sbst.: 13.4 ccm N (18°, 755 mm).

h) 0.2101 g Sbst.: 0.3869 g CO_2, 0.0582 g H_2O. — 0.1710 g Sbst.: 0.3147 g CO_2, 0.0469 g H_2O. — 0.1900 g Sbst.: 14.0 ccm N (28°, 758 mm). — 0.1906 g Sbst.: 14.0 ccm N (25°, 768 mm).

i) 0.1616 g Sbst.: 0.2980 g CO_2, 0.0348 g H_2O. — 0.1820 g Sbst.: 0.3344 g CO_2, 0.059 g H_2O. — 0.1390 g Sbst.: 10.1 ccm N (21°, 762 mm). — 0.1650 g Sbst.: 12.2 ccm N (21°, 762 mm).

k) 0.1882 g Sbst.: 0.3540 g CO_2, 0.0515 g H_2O.

$C_{14}H_{10}O_8N_2$.	Ber.	C 50.30,	H 2.99,	N 8.37.
	Gef. a)	» 50.22, 50.19,	» 3.10, 3.09,	» 8.48, 8.47.
	b)	» 50.21, 50.23,	» 3.12, 3.15,	» 8.37, 8.38.
	c)	» 50.14, 50.09,	» 3.33, 3.32,	» 8.50, 8.52.
	d)	» 50.10, 50.07,	» 3.30, 3.24,	» 8.28, 8.31.
	e)	» 50.18, 50.23,	» 3.08, 3.12,	» 8.42, 8.43.
	f)	» 50.16, 50.21,	» 3.18, 3.19,	» 8.60, 8.59.
	g)	» — —	» — —	» 8.33, 8.42.
	h)	» 50.22, 50.18,	» 3.09, 3.08,	» 8.33, 8.53.
	i)	» 50.29, 50.10,	» 3.01, 3.13,	» 8.48, 8.49.
	k)	» 50.12, —,	» 3.06, —,	» — —

Beim längeren Erhitzen im Ölbad auf 195—200° verliert die *Bis*-*p*-nitrophenoxyessigsäure Kohlensäure (gef. 7 bezw. 8 %, ber. für 1 Mol. 13 %). Der Rückstand ist bis auf einen geringen Teil (13 % der verarbeiteten Säure) in Äther löslich. Das braune, flockige Unlösliche schmolz zwischen 130° und 140° und enthielt 5.7 % N. Das Hauptprodukt der Zersetzung ist *p*-Nitrophenol, Schmp. 115°. Die analysierten Präparate sind mit den Buchstaben der ihnen entsprechenden oben entwickelten *Bis*-nitrophenoxyessigsäure bezeichnet.

c) 0.1330 g Sbst.: 0.2522 g CO_2, 0.0428 g H_2O. — 0.0729 g Sbst.: 6.4 ccm N (22°, 765 mm).

g) 0.1110 g Sbst.: 0.2109 g CO_2, 0.0390 g H_2O. — 0.1118 g Sbst.: 0.2123 g CO_2, 0.0378 g H_2O. — 0.1466 g Sbst.: 12.6 ccm N (18°, 770 mm).

g') 0.1460 g Sbst.: 12.8 ccm N (70°, 770 mm).

i) 0.1120 g Sbst.: 0.2125 g CO_2, 0.0378 g H_2O. — 0.1290 g Sbst.: 11.5 ccm N (23°, 759 mm). — 0.1949 g Sbst.: 17.0 ccm N (22°, 760 mm).

i') 0.1559 g Sbst.: 13.8 ccm N (17°, 747 mm).

$C_6H_5O_3N$.	Ber.	C 51.80,	H 3.60,	N 10.07.
	Gef. c)	» 51.70,	» 3.60,	» 10.26.
	g)	» 51.83, 51.80,	» 3.39, 3.78,	» 10.24.
	g')	(aus der Mutterlauge von g)		» 10.47.
	i)	C 51.76,	H 3.78,	» 10.29, 10.12.
	i')	(aus der Mutterlauge von i)		» 10.27.

Bis-p-nitrophenoxy-essigsäuremethylester, $(NO_2.C_6H_4.O)_2CH.CO.OCH_3$.

Darstellung aus der Säure, die a) aus dem hochschmelzenden *Bis*-nitrophenoxymalonsäurediäthylester, b) aus dem niedrigschmelzenden Diäthylester gewonnen war, durch Methylalkohol und Chlorwasserstoff.

Bildung aus Natrium-nitrophenoxy-malonsäuredimethylester mit c) Nitrophenoxy-brom-malonsäuredimethylester; d) mit Jod (s. o.), e) aus *bis*-nitrophenoxymalonsaurem Natrium (sehr wenig); f) aus dem entsprechenden Kaliumsalz und Jodmethyl.

Bis 2 cm lange prismatische Nadeln (aus Methylalkohol); Schmp. 146°.

Schwer löslich in Äther, Ligroin; löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Essigester, Eisessig; leicht löslich in Aceton, Chloroform.

a) 0.1640 g Sbst.: 0.3109 g CO_2, 0.0527 g H_2O. — 0.2022 g Sbst.: 0.3836 g CO_2, 0.0669 g H_2O. — 0.2028 g Sbst.: 13.8 ccm N (15°, 744 mm). — 0.1721 g Sbst.: 11.8 ccm N (18°, 772 mm).

b) 0.1670 g Sbst.: 0.3162 g CO_2, 0.0534 g H_2O. — 0.1205 g Sbst.: 0.2284 g CO_2, 0.0400 g H_2O. — 0.1860 g Sbst.: 12.6 ccm N (18°, 772 mm). — 0.1244 g Sbst.: 8.4 ccm N (21°, 758 mm).

c) 0.1970 g Sbst.: 13.6 ccm N (22°, 759 mm). — 0.1529 g Sbst.: 11.0 ccm N (23°, 763 mm).

d) 0.1611 g Sbst.: 0.3060 g CO_2, 0.0513 g H_2O. — 0.1610 g Sbst.: 0.3049 g CO_2, 0.0529 g H_2O. — 0.1831 g Sbst.: 12.6 ccm N (19°, 773 mm). — 0.1572 g Sbst.: 11.0 ccm N (21°, 773 mm).

$C_{15}H_{12}O_8N_2$.	Ber.	C 51.72,	H 3.45,	N 8.05.
	Gef. a)	» 51.70, 51.73,	» 3.61, 3.70,	» 8.13, 8.19.
	b)	» 51.63, 51.71,	» 3.58, 3.72,	» 8.21, 8.17.
	c)	» — —,	» — —,	» 8.00, 8.34.
	d)	» 51.80, 51.72,	» 3.56, 3.68.	» 8.29, 8.20.

Der Ester gibt bei der Verseifung die ursprüngliche Säure (s. o.).

Bis-p-nitrophenoxy-essigsäureäthylester,
$(NO_2.C_6H_4.O)_2CH.CO.OC_2H_5$.

Darstellung mittels Alkohol und Chlorwasserstoff aus der obigen Säure, die a) aus dem hoch-, b) aus dem niedrigschmelzenden *Bis*-nitrophenoxymalonsäurediäthylester stammte. Als Nebenprodukt ist der Äthylester nicht bei Verkettungsreaktionen aufgefunden worden.

Weiße, sternförmig gruppierte Nädelchen (aus Weingeist); Schmp. 137°. Schwer löslich in Äther, Ligroin; löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Essigester, Eisessig; leicht löslich in Aceton, Chloroform.

a) 0.1610 g Sbst.: 0.3122 CO_2, 0.0723 g H_2O. — 0.1472 g Sbst.: 0.2860 g CO_2, 0.0526 g H_2O. — 0.1745 g Sbst.: 11.7 ccm N (15°, 744 mm). — 0.1470 g Sbst.: 9.5 ccm N (17°, 760 mm).

b) 0.1297 g Sbst.: 0.2524 g CO_2, 0.0467 g H_2O. — 0.1472 g Sbst.: 0.2860 g CO_2, 0.0526 g H_2O. — 0.1563 g Sbst.: 10.4 ccm N (17°, 760 mm). — 0.1465 g Sbst.: 10.2 ccm N (25°, 758 mm).

$C_{16}H_{14}O_8N$.	Ber.	C 53.03,	H 3.87,	N 7.74.
	Gef. a)	» 52.88, 52.98,	» 3.99, 4.0,	» 7.82, 7.89.
	» b)	» 53.07, 53.09,	» 4.03, 3.99,	» 7.98, 7.87.

Bis-p-nitrophenoxy-acetylentetracarbonsäure-tetramethylester,

$$\begin{matrix} NO_2.C_6H_4.O.C(CO.OCH_3)_2 \\ NO_2.C_6H_4.O.C(CO.OCH_3)_2 \end{matrix}.$$

Darstellung aus Natrium-nitrophenoxy-malonsäuredimethylester und Nitrophenoxy-brom-malonsäuredimethylester in Xylol (s. o.).

Kleine, farblose Blättchen, bei langsamem Verdunsten bis 1 mm große, flächenreiche, abgestumpfte Pyramiden (aus Benzol). Schmp. 203°.

Schwer löslich in Äther, Ligroin; löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Essigester, Eisessig; leicht löslich in Aceton, Chloroform.

0.2215 g Sbst.: 0.3980 g CO_2, 0.0776 g H_2O. — 0.1350 g Sbst.: 0.2435 g CO_2, 0.0463 g H_2O. — 0.2199 g Sbst.: 9.8 ccm N (21°, 763 mm). — 0.2024 g Sbst.: 9.2 ccm N (26°, 773 mm).

$C_{22}H_{20}O_{14}N_2$.	Ber.	C 49.25,	H 3.74,	N 5.23.
	Gef.	» 49.11, 49.19,	» 3.92, 3.84,	» 5.21, 5.29.

Verseifung. 5.56 g Ester, 3.36 g Kaliumhydroxyd in 40 ccm Wasser 4 Stunden gekocht. Ungelöst blieb 1 g. Die Rohsäure (4.0 g) war dunkelrotbraun, spaltete von 95° an Kohlensäure ab; sie wurde 4 Stunden auf 140° erhitzt, wobei 1.5 g Kohlensäure wegging. Die Schmelze wurde in Äther gelöst, wobei geringe Mengen grauer Flocken nachblieben. Die konzentrierte Ätherlösung wurde mit Ligroin gefällt und dann die Säure aus Wasser krystallisiert. Das Hauptanteil war *p*-Nitrophenol, Schmp. 113—114°.

0.1210 g Sbst.: 0.2293 g CO_2, 0.0392 g H_2O. — 0.1101 g Sbst.: 9.8 ccm N (22°, 762 mm).

$C_6H_6O_3N$. Ber. C 51.80, H 3.60, N 10.07.
Gef. » 51.68, » 3.62, » 10.33.

Daneben traten leichte, wollige, farblose Nadeln in geringer Menge auf, die stickstofffrei waren, bei 180—181° schmolzen, beim Erhitzen Wasser abgaben und das Aussehen und den Geschmack von Bernsteinsäure besaßen.

Bis-p-nitrophenoxy-acetylentetracarbonsäure-tetraäthylester, $\begin{array}{l} NO_2.C_6H_4.O.C(CO.O.C_2H_5)_2 \\ NO_2.C_6H_4.O.C(CO.O.C_2H_5)_2 \end{array}$.

Darstellung aus Natrium-nitrophenoxy-malonsäureäthylester und Nitrophenoxy-brom-malonsäureäthylester in Xylol (s. o).

Gelbstichige, sternförmig gruppierte Nädelchen (aus Alkohol). Schmp. 107—109°.

Leicht löslich in Ligroin, Äther; löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Eisessig, Benzol; leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform.

0.1572 g Sbst.: 0.3014 g CO_2, 0.0674 g H_2O. — 0.1980 g Sbst.: 0.3821 g CO_2, 0.0860 g H_2O. — 0.1404 g Sbst.: 0.2708 g CO_2, 0.0628 g H_2O. — 0.1600 g Sbst.: 6.7 ccm N (27°, 757 mm). — 0.1602 g Sbst.: 6.7 ccm N (26°, 753 mm).

$C_{26}H_{28}O_{14}N_2$. Ber. C 52.70, H 4.73, N 4.73.
Gef. » 52.26, 52.62, 52.61, » 4.80, 4.89, 5.23, » 4.76, 4.74.

Mono-*p*-nitrobenzyl-acetylentetracarbonsäure-tetramethylester, $\begin{array}{l} NO_2.C_6H_4.CH_2.C(CO.OCH_3)_2 \\ HC(CO.OCH_3)_2 \end{array}$.

8.4 g Acetylentetracarbonsäuretetramethylester wurden in eine 1.5 g (2 Atome) Natrium enthaltende 10-prozentige Natriummethylatlösung eingetragen. Unter Kälteentwicklung trat allmählich Lösung des Esters und Ausscheidung der Natriumverbindung ein. Zu diesem Brei wurden 11.1 g *p*-Nitrobenzylchlorid (2 Mol.), in Methylalkohol gelöst, hinzugegeben und tüchtig geschüttelt. Beim Erwärmen schied sich *p*-Dinitrostilben aus. Nach einstündigem Kochen am Rückflußkühler war die Reaktion gegen Phenolphtalein neutral. Aus dem Filtrat des Natriumchlorids wurden durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol etwa 10 g des oben formulierten Monosubstitutionsproduktes erhalten.

Schwach gelbliche Nadeln, Schmp. 119—120°; unlöslich in Ligroin, löslich in Benzol, leicht löslich in Aceton, Chloroform sowie in heißem Methyl- und Äthylalkohol.

0.1367 g Sbst.: 0.2566 g CO_2, 0.0610 g H_2O. — 0.2033 g Sbst.: 0.3816 g CO_2, 0.0880 g H_2O. — 0.3353 g Sbst.: 11.0 ccm N (15°, 745 mm). — 0.2889 g Sbst.: 9.0 ccm N (15°, 757 mm).

$C_{17}H_{19}O_{10}N$.	Ber.	C 51.39,	H 4.79,	N 3.52.
	Gef.	» 51.18, 51.44,	» 4.99, 4.87,	» 3.82, 3.69.

Aus den Mutterlaugen ließ sich ein gelbes Öl erhalten, das sowohl mit Wasserdämpfen als im Vakuum destilliert werden kann (Nitrobenzylmethyläther?).

Der beschriebene Mononitrobenzylkörper entstand neben Dinitrostilben auch, als der Acetylenester mit der 2 Natriumatomen entsprechenden Menge Natriummethylat in 10-prozentiger Lösung im Bombenrohr unter Verdünnung mit Benzol auf 120—130° erhitzt wurde. Daneben bildete sich ein fester, höher schmelzender Körper, der vielleicht das Diprodukt ist. Letzteres aus dem Monokörper, Natriummethylat und Nitrobenzylchlorid zu erzeugen, gelang in Methylalkohol nicht. Von 3.45 g Ester wurden 3 g zurückerhalten, das Chlorid war in Dinitrostilben übergegangen.

Bei den mitgeteilten Versuchen bin ich in ausdauernder Weise von den HHrn. Dr. Dr. Öchslen und Teletow aufs beste unterstützt worden.

---

441. Arnold Chazel: Studien über Monosubstitutionsprodukte des diacylierten *p*-Phenylendiamins mit verschiedenen Säureresten.

[Aus dem Laboratorium für Chemische Technologie organischer Stoffe an der K. K. Technischen Hochschule in Wien.]

(Eingegangen am 4. Juni 1907.)

G. Koller[1]) berichtet in seiner Arbeit »Substitutionsprodukte diacylierter Diamine der Benzolreihe mit verschiedenen Säureresten« über die orientierende Wirkung zweier durch Säurereste der Fettreihe substituierten Amidogruppen auf ein elektro-negatives Radikal. Nun war es mir von Interesse, dieses Verhalten zu studieren, wenn nur ein die Amidogruppe substituierender Säurerest der Fettreihe, der andere der Benzolreihe angehört.

Koller beobachtete die *p*-Acetylamidophenyloxaminsäure bei zwei verschiedenen Nitrierungsarten, und fand, daß sich die *p*-Acetylamidophenyloxaminsäure bei diesen Versuchen ebenso verhält wie

---

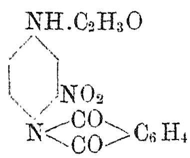
[1]) Diese Berichte **36**, 410 [1903].

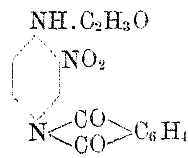
p-Acettoluid oder *p*-Chlor- resp. *p*-Bromacetanilid. Es übte demnach in diesem Falle die Acetylgruppe die größere orientierende Kraft aus.

Mir diente als Ausgangsprodukt das *p*-Acetylamidophenylphthalimid. Um dieses zu erhalten, habe ich die Kondensation von *p*-Amidoacetanilid mit Phthalsäureanhydrid in wäßriger Lösung nach dem von Michaels und Palmer[1]) angegebenen Verfahren zur Herstellung von Phthalimid versucht. Diese Methode lieferte günstige Resultate. Bei dieser Kondensation entsteht neben dem *p*-Acetylamidophenylphthalimid zum Teil auch die *p*-Acetylamidophenylphthalaminsäure; jedoch ist die Trennung der beiden Substanzen sehr einfach.

An dem *p*-Acetylamidophenylphthalimid wurde nun das Verhalten desselben bei Einführung eines elektro-negativen Substituenten und zwar der Nitrogruppe studiert.

Zu diesem Zwecke wurde das *p*-Acetylamidophenylphthalimid einmal in konzentrierter Schwefelsäure durch Eintragen von Salpeter (in Schwefelsäure gelöst) nitriert, und ein anderes Mal durch Eintragen der Substanz in rauchender Salpetersäure die Nitrierung durchgeführt. Es resultierten zwei isomere Mononitroderivate, in welchen die eingeführte Nitrogruppe folgende Stellungen (I. u. II.) einnehmen konnte, vorausgesetzt, daß die Nitrogruppe nicht in den Kern der Phthalsäure eingetreten war:

I. 

II. 

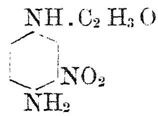
Um die Stellung des elektro-negativen Radikals zu ermitteln, habe ich versucht, die Nitrokörper partiell zu verseifen, d. h. nur in einer der acylierten Amidogruppen den Säurerest abzuspalten. Die partielle Verseifung gelang am besten mit Ammoniak. Das in konzentrierter Schwefelsäure nitrierte *p*-Acetylamidophenylphthalimid lieferte durch Behandlung mit Ammoniak das von Bülow und Mann[2]) beschriebene *m*-Nitro-*p*-amidoacetanilid (III.) Es bildete sich demnach bei dieser Nitrierungsart das *o*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalimid (I.).

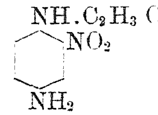
Der isomere Nitrokörper, der durch Nitrierung des *p*-Acetylamidophenylphthalimids in rauchender Salpetersäure dargestellt wurde, lieferte bei der partiellen Verseifung das bisher noch unbekannte *o*-Nitro-*p*-amidoacetanilid (IV). Diese Substanz ist isomer mit

[1]) Amer. Chem. Journ. **9**, 202 [1898].

[2]) Diese Berichte **30**, 977 [1897].

dem *m*-Nitro-*p*-amidoacetanilid. Es bildet sich daher bei der zweiten oben angeführten Nitrierungsmethode das *m*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalimid (II).

III. 

IV. 

.

Aus diesen Versuchen ergibt sich in Kürze zusammengefaßt folgendes: Das *p*-Acetylamidophenylphthalimid liefert bei diesen Nitrierungsversuchen die analogen Derivate, wie die von Koller studierte *p*-Acetylamidophenyloxaminsäure. Es übt demnach auch hier die Essigsäure die größere orientierende Wirkung aus. In vorliegender Arbeit ist die Essigsäure wohl die Säure mit kleinerem Molekulargewicht, die Phtalsäure aber die an Kohlenstoff reichere. Es kann daher das Verhalten des *p*-Acetylamidophenylphthalimids nicht zur Bekräftigung der von Koller aufgestellten Voraussetzung dienen, daß diejenige Säure, welche das kleinere Molekulargewicht besitzt, aber an Kohlenstoff reicher ist, die größere orientierende Kraft ausübt. Der Grund dieser Abweichung ist möglicherweise darin zu suchen, daß im vorliegenden Falle die Phtalsäure der Benzolreihe angehört. Diese Annahme bedarf jedoch durch weitere eingehende Versuche der Bestätigung.

Ferner zeigte es sich, daß beide Nitroderivate durch die partielle Verseifung den aromatischen Acylrest abspalten, während Koller bei seinen Versuchen beobachtete, daß immer der in *o*-Stellung zur Nitrogruppe sich befindliche Säurerest verseift wurde.

An der neben dem *p*-Acetylamidophenylphthalimid entstandenen *p*-Acetylamidophenylphthalaminsäure wurden die analogen Versuche angestellt. Es zeigte sich hierbei, daß sich diese Säure nur bei der Nitrierung in konzentrierter Schwefelsäure, sowie auch bei der nachherigen Verseifung des Mononitroderivats ganz analog dem *p*-Acetylamidophenylphthalimid verhält.

Durch Behandeln der *p*-Acetylamidophenylphthalaminsäure in rauchender Salpetersäure resultierte dagegen ein Dinitroprodukt, bei welchem die Ermittlung der Konstitution durch partielle Verseifung nicht gelang. Es wurde daher die Charakterisierung dieses Körpers für eine weitere Untersuchung vorbehalten.

Experimenteller Teil.

1) *p*-Acetylamidophenyl-phthalimid,

$C_6H_4[NH.C_2H_3O](1)[N.C_2O_2.C_6H_4](4)$.

50 g *p*-Amidoacetanilid werden in ca. 900 ccm Wasser gelöst. Hierauf werden 50 g Phthalsäureanhydrid auf einmal zugesetzt. Das Kondensationsprodukt fällt allmählich aus. Man kocht unter Rühren

solange, bis eine herausgenommene Probe keine oder nur eine schwache Diazoreaktion mehr zeigt. Dies ist gewöhnlich nach 18—24 Stunden der Fall.

Das erhaltene Kondensationsprodukt besteht aber aus dem *p*-Acetylamidophenylphthalimid und der *p*-Acetylamidophenylphthalaminsäure. Man trennt diese beiden Substanzen, indem man entweder das *p*-Acetylamidophenylphthalimid durch Alkohol herauslöst, während die *p*-Acetylamidophenylphthalaminsäure ungelöst zurückbleibt, oder man entfernt letztere durch Behandeln mit verdünnter Sodalösung, dann ist der Rückstand das *p*-Acetylamidophenylphthalimid.

Durch oftmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man das *p*-Acetylamidophenylphthalimid vollkommen rein.

Es krystallisiert in weißen, seidenglänzenden Nädelchen, welche über 270° schmelzen. In Wasser ist das *p*-Acetylamidophenylphthalimid unlöslich, jedoch in Alkohol wie auch in verdünntem Alkohol leicht löslich, in Äther unlöslich und in Benzol löslich.

0.1686 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.4224 g CO_2, 0.0693 g H_2O. — 0.2042 g Sbst.: 17.6 ccm N (10°, 740 mm).

$C_{16}H_{12}O_3N_2$. Ber. C 68.57, H 4.28, N 10.00.
Gef. » 68.31, » 4.50, » 10.12.

2. *o*-Nitro-*p*-acetylamidophenyl-phthalimid,
$C_6H_3[NH.C_2H_3O](1)[NO_2](3)[N:C_2O_2:C_6H_4](4)$.

10 g trocknes *p*-Acetylamidophenylphthalimid wurden unter Rühren in kleinen Partien in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Nach vollständiger Lösung kühlt man auf —5° bis —10° ab und nitriert durch langsames Zutropfenlassen einer Lösung von 3.6 g Kalisalpeter in konzentrierter Schwefelsäure. Das Reaktionsprodukt läßt man circa 1 Stunde in der Kälte stehen. Hierauf wird es unter gutem Rühren auf Eis und Wasser gegossen. Es fällt sofort der Nitrokörper in Form hellgelber Flocken aus. Man saugt ab, wäscht säurefrei mit Wasser aus. Ist der Körper vollständig von der Säure befreit, so wird er durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt.

Im reinen Zustande krystallisiert das *o*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalimid in schönen, hellgelben Nädelchen, die bei 246° schmelzen.

Diese Substanz ist in Wasser unlöslich, in Alkohol sowie auch in verdünntem Alkohol löslich, in Äther löslich, in Benzol unlöslich und in Pyridin löslich. Von Ätzalkalien sowie von Alkalicarbonaten wird sie in der Kälte nicht gelöst.

0.1563 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3381 g CO_2, 0.0492 g H_2O. — 0.1722 g Sbst.: 18.9 ccm N (12°, 748 mm).

$C_{16}H_{11}O_5N_3$. Ber. C 59.10, H 3.41, N 12.92.
Gef. » 58.99, » 3.49, » 12.94.

3. *m*-Nitro-*p*-acetylamidophenyl-phthalimid,
$C_6H_3[NH.C_2H_3O](1)[NO_2](2)[N:C_2O_2:C_6H_4](4)$.

10 g trocknes *p*-Acetylamidophenylphthalimid werden bei —5° bis —10° unter Rühren partienweise in 40 ccm rauchende Salpetersäure (spez. Gewicht 1.5) eingetragen. Nachher läßt man eine Stunde lang bei guter Kühlung stehen. Dann wird die Lösung unter raschem Rühren auf Wasser, welches mit Eisstücken versetzt ist, gegossen. Es fällt der Nitrokörper in Form von gelben Flocken aus. Man wäscht hierauf auf der Nutsche vollständig säurefrei mit Wasser aus. Nun krystallisiert man das Produkt mehrere Male aus Alkohol um und erhält es in reinem Zustande.

Das *m*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalimid bildet seidenglänzende, gelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 248.5—249° liegt. Es ist in Wasser, in Äther und in Benzol unlöslich, dagegen in Alkohol wie auch in Pyridin löslich. Ferner ist es in Sodalösung, Ammoniak und sonstigen alkalischen Lösungsmitteln in der Kälte unlöslich; beim Erwärmen geht es langsam unter Veränderung in Lösung, indem sich das betreffende Alkalisalz der *m*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalaminsäure bildet. Dieses Verhalten zeigt im analogen Sinne auch das vorher beschriebene *o*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalimid.

0.1321 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.2857 g CO_2, 0.0432 g H_2O. — 0.1693 g Sbst.: 18.4 ccm N (10°, 742 mm).

$C_{16}H_{11}O_5N_3$. Ber. C 59.10, H 3.41, N 12.92.
Gef. » 58.97, » 3.63, » 12.80.

4. *m*-Nitro-*p*-amido-acetanilid,
$C_6H_3[NH.C_2H_3O](1)[NO_2](3)[NH_2](4)$.

Durch partielle Verseifung des durch Nitrieren von *p*-Acetylamidophenylphthalimid in schwefelsaurer Lösung entstandenen *o*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalimids erhält man das *m*-Nitro-*p*-amidoacetanilid.

Als verseifende Agenzien wurden stark verdünnte Säure, wie auch verdünnte Sodalösung, Kalilauge usw. versucht. Am besten und sichersten gelingt die partielle Abspaltung mit Ammoniak.

10 g *o*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalimid werden mit überschüssigem Ammoniak in einem verschlossenen Kolben mehrere Tage stehen gelassen. Das *o*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalimid ist in Ammoniak unlöslich, es wird jedoch durch die andauernde Einwirkung des Ammoniaks in das Ammoniumsalz der *o*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalaminsäure umgewandelt und geht mit gelber Farbe in Lösung. Nach einigen Tagen färbt sich die Lösung rot, und es fällt, wenn nicht zu viel Flüssigkeit vorhanden, das *m*-Nitro-*p*-amidoacetanilid in roten Blättchen aus. Durch oftmaliges Abdampfen des *o*-Nitro-*p*-acetylamidophthalimids mit Ammoniak kommt man rascher zum Ziele.

Aus Wasser einige Male umkrystallisiert, erhält man den reinen Körper vom Schmp. 188.5°; derselbe ist identisch mit dem Körper von **Bülow** und **Mann**[1]).

0.1525 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 27.7 ccm N (11°, 748 mm).

$C_8H_9O_3N_3$. Ber. N 21.53. Gef. N 21.49.

Ferner wurde er zur Identifizierung in Nitro-*p*-phenylendiamin übergeführt.

5. *o*-Nitro-*p*-amido-acetanilid,
$C_6H_3[NH.C_2H_3O](1)[NO_2](2)[NH_2](4)$.

Das *o*-Nitro-*p*-amidoacetanilid wird erhalten, indem man das *m*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalimid partiell verseift. Auch hier wurde die Verseifung mit den verschiedensten Mitteln versucht und auch hier erwies sich Ammoniak wieder am geeignetsten.

Die Verseifung kann ganz analog wie bei dem *m*-Nitro-*p*-amidoacetanilid durchgeführt werden.

10 g *m*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalimid werden mit überschüssigem Ammoniak im verschlossenen Kolben mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das *m*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalimid wird erst durch die fortwährende Einwirkung des Ammoniaks in das Salz der *m*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalaminsäure übergeführt und löst sich dann mit gelber Farbe. Nach einigen Tagen färbt sich die Lösung immer dunkler, schließlich dunkelrot. Es scheiden sich dunkelrote Nadeln von *o*-Nitro-*p*-amidoacetanilid aus.

Ferner wurde die Verseifung durch 6-stündiges Kochen mit Ammoniak am Rückflußkühler, sowie auch durch Erhitzen des *m*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalimids mit wenig überschüssigem Ammoniak im Druckrohr auf 50° während 4 Stunden durchgeführt.

Da das *o*-Nitro-*p*-amidoacetanilid in Wasser sehr leicht löslich ist, tut man gut, aus den Mutterlaugen dasselbe in ammoniakalischer Lösung auszuäthern.

Das *o*-Nitro-*p*-amidoacetanilid läßt sich durch Umkrystallisieren aus Wasser reinigen. Es krystallisiert in glänzenden, dunkelroten Nadeln, welche den Schmp. 162.5° zeigen. Die Substanz ist in Wasser, Alkohol und in Benzol löslich.

Zur Charakterisierung der Substanz wurde auch die abgespaltene Säure untersucht; sie wurde als Phthalsäure durch Schmelzpunkt, Farbe, Phenolphthalein- und Fluoresceinreaktion erkannt. Schließlich lieferte das *o*-Nitro-*p*-amidoacetanilid bei weiterer Verseifung das Nitro-*p*-phenylendiamin.

0.1685 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3025 g CO_2, 0.0713 g H_2O. — 0.1286 g Sbst.: 24.3 ccm N (15°, 748 mm).

---

[1]) Diese Berichte **30**, 977 [1897].

$C_8H_9O_3N_3$. Ber. C 49.23, H 4.61, N 21.53.
Gef. » 48.97, » 4.70, » 22.05.

6. Nitro-*p*-phenylendiamin, $C_6H_3[NH_2](1)[NO_2][NH_2](4)$.

Diese Verbindung wurde zur Charakterisierung des *m*-Nitro-*p*-amidoaacetanilids und des *o*-Nitro-*p*-amidoacetanilid, durch energische Verseifung dieser Substanzen dargestellt.

5 g Nitro-*p*-amidoacetanilid wurden einige Stunden lang mit Kalilauge gekocht. Es spaltet sich die Essigsäure ab, die Lösung wird sehr dunkel. Man äthert die ammoniakalische Lösung aus, verdampft den Äther und krystallisiert den Rückstand öfters aus Wasser um. Man erhält dadurch das reine Nitro-*p*-phenylendiamin vom Schmp. 137° in fast schwarzen Nadeln mit charakteristischen grünen metallischen Schimmer.

0.1106 g Sbst.: 25.4 ccm N (10°, 751 mm). — 0.1541 g Sbst.: 36 ccm N (13°, 746 mm).

$C_6H_7O_2N_3$. Ber. N 27.45. Gef. N 27.42, 27.37.

7. *p*-Acetylamidophenyl-phthalaminsäure,
$C_6H_4[NH.C_2H_3O](1)[NH.CO.C_6H_4.COOH](4)$.

Die *p*-Acetylamidophenylphtalaminsäure entsteht wie schon früher erwähnt, als Nebenprodukt bei der Darstellung des *p*-Acetylamidophenylphthalimid. Und zwar besteht der unlösliche Rückstand aus ihr, wenn man das Kondensationsgemenge mit Alkohol behandelt, oder sie befindet sich in der Sodalösung wenn man die Trennung des *p*-Acetylamidophenylphthalimid von der *p*-Acetylamidophenylphthalaminsäure durch Behandeln mit stark verdünnter Sodalösung durchführte. Aus dieser Lösung wird die Substanz mit Salz- oder Schwefelsäure herausgefällt. Man nutscht ab, wäscht säurefrei aus. Da sich dieser Körper jedoch aus keinem der bekannteren Lösungsmitteln umkrystallisieren läßt, mußte die Reinigung durch öfteres Lösen in Soda und nachheriges Fällen mit Salzsäure durchgeführt werden.

Die *p*-Acetylamidophenylphthalaminsäure ist eine weiße krystallinische Substanz. Ihr Schmelzpunkt liegt über 270°. In Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Pyridin ist sie unlöslich, in Ätzalkalien und Alkalicarbonaten löslich.

0.1916 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.4541 g CO_2, 0.0850 g H_2O. — 0.2374 g Sbst.: 19.5 ccm N (11°, 744 mm).

$C_{16}H_{14}O_4N_2$. Ber. C 64.43, H 4.69, N 9.39.
Gef. » 64.61, » 4.93, » 9.67.

Das Bariumsalz wurde auf üblicher Weise durch Kochen der *p*-Acetylamidophthalaminsäure mit Bariumcarbonat dargestellt; aus Wasser umgelöst, krystallisiert es in kleinen rötlich-weißen Nädelchen.

0.2338 g Sbst. (100° getrocknet): 0.0758 g SO_4Ba.

$C_{32}H_{16}O_8N_4Ba$. Ber. Ba 18.74. Gef. Ba 18.66.

8) *o*-Nitro-*p*-acetylamidophenyl-phthalaminsäure,
$C_6H_3[NH.C_2H_3O](1)[NO_2](3)[NH.CO.C_6H_4.COOH](4)$.

10 g trockne *p*-Acetylamidophenylphthalaminsäure werden in ganz kleinen Mengen unter Rühren in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wird hierauf auf —5° C. abgekühlt; nachher wird sie durch Zutropfenlassen einer Lösung von 3.3 g Kaliumnitrat in konzentrierter Schwefelsäure nitriert. Man läßt ca. eine Stunde ausnitrieren und gießt dann auf Eis. Die *o*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalaminsäure fällt sofort in gelben Flocken aus. Da aber diese Substanz in Wasser leicht löslich ist, muß man sie mit Kochsalz aussalzen. Man saugt ab und wäscht mit Salzwasser den Körper vollständig säurefrei aus. Hierauf wird aus Alkohol einigemal umkrystallisiert, und man erhält die reine *o*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalaminsäure in Form von orangegelben Nadeln, die den Schmp. 177° zeigen.

Die Substanz ist in Wasser, Alkohol und in Benzol leicht löslich, in Äther sehr schwer löslich. In alkalischen Lösungsmitteln ist die *o*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalaminsäure unter Bildung des entsprechenden Alkalisalzes leicht löslich.

0.1844 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3779 g CO_2, 0.0697 g H_2O. — 0.1731 g Sbst.: 18.2 ccm N (15°, 750 mm).

$C_{16}H_{13}O_6N_3$. Ber. C 55.98, H 3.79, N 12.24.
Gef. » 55.89, » 3.89, » 12.30.

m-Nitro-*p*-amido-acetanilid.

Zum Konstitutionsbeweis wurde das *o*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalimid der partiellen Verseifung mit Ammoniak unterzogen und lieferte in ganz analoger Weise wie das *o*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalimid das *m*-Nitro-*p*-amidoacetanilid.

9) Dinitro-*p*-acetylamidophenyl-phthalaminsäure.

Dieses Produkt wird erhalten, wenn man die *p*-Acetylamidophenylphthalaminsäure in rauchender Salpetersäure nitriert, obwohl man ein dem *m*-Nitro-*p*-acetylamidophenylphthalimid analoges Monoderivat erwarten sollte.

10 g *p*-Acetylamidophenylphthalaminsäure wurden durch sukzessives Eintragen in 40 ccm rauchender Salpetersäure (spez. Gewicht 1.5) bei —5° bis —10° nitriert. Nach einer Stunde wird auf Eis gegossen. Der Körper fällt sofort aus. Auch hier tut man gut, mit Kochsalz auszusalzen. Man wäscht nachher auf der Nutsche säurefrei aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man die Substanz in reinem Zustande. Sie krystallisiert in gelben Nadeln, welche sich bei 180° zu zersetzen beginnen. Sie ist in Wasser und in Alkohol löslich, in Benzol schwer löslich.

Um die Konstitution zu erweisen, wurde auch hier eine partielle Verseifung versucht, welche bisher nicht gelang.

Die Elementaranalyse und Stickstoffbestimmung lassen auf ein Dinitroderivat schließen.

0.1309 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.2374 g CO_2, 0.0398 g H_2O. — 0.1512 g Sbst.: 19.2 ccm N (16°, 749 mm).

$C_{16}H_{12}O_8N_4$. Ber. C 49.48, H 3.09, N 14.44.
Gef. » 49.46, » 3.37, » 14.49.

Eine weitere Charakterisierung dieses Körpers behalte ich mir vor.

Zum Schlusse gestatte ich mir noch, Hrn. Prof. Dr. W. Suida für seine Unterstützung, sowie Hrn. Dr. G. Koller für die Anregung zu dieser Arbeit bestens zu danken.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

442. A. Bach: Über das Verhalten der Peroxydase gegen Hydroxylamin, Hydrazin und Blausäure.

(Eingegangen am 19. Juni 1907.)

Nachdem die Peroxydase sich gegen Jod als wenig empfindlich erwiesen hatte[1]), wurde ihr Verhalten gegen einige andere, als Protoplasma- und Fermentgifte geltende Agenzien untersucht. Im nachstehenden sollen die Ergebnisse dieser Untersuchung mitgeteilt werden.

Peroxydase und Hydroxylaminchlorhydrat.

Um die Einwirkung des Hydroxylamins auf Peroxydase messend zu verfolgen, wurde die von mir in früheren Arbeiten vielfach benutzte Methode, nämlich die durch das System Peroxydase-Hydroperoxyd bewirkte Oxydation des Pyrogallols zu Purpurogallin, angewandt. Seiner Alkalinität wegen konnte hier das Hydroxylamin nicht in freiem Zustande, sondern nur als Salz zur Verwendung kommen. Die Versuche wurden mit einem frisch dargestellten peroxydasereichen Extrakt aus Meerrettigwurzeln und reinem Hydroxylaminchlorhydrat angestellt. Die Bestimmung des Activierungsvermögens des Extraktes nach der früher[2]) beschriebenen Pyrogallolmethode ergab, daß 15 ccm desselben 0.179 g Hydroperoxyd unter Bildung von 0.359 g Purpurogallin aktivierten. Von diesem Extrakt wurden je 75 ccm in gut verschließbare Fläschchen gebracht und mit steigenden Mengen Hydroxylaminchlorhydrats in 25 ccm Wasser versetzt. Zu bestimmten Zeiten wurden je 20 ccm der Gemische mit 1 g Pyrogallol in 50 ccm Wasser und 30 ccm

[1]) Diese Berichte **40**, 230 [1907]. [2]) Diese Berichte **37**, 3787 [1904].

1-prozentiger Hydroperoxydlösung zusammengebracht, die Reaktionsgemische wurden 24 Stunden stehen gelassen und das entstandene Purpurogallin wurde dann in der früher angegebenen Weise gewogen. Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß Peroxydase auch gegen Hydroxylamin verhältnismäßig wenig empfindlich ist. Dementsprechend wurden auf je 75 ccm Extrakt 0.1—5.0 g Hydroxylaminchlorhydrat angewandt. In folgender Tabelle sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zusammengestellt. Die angegebenen Mengen Hydroxylaminchlorhydrates sind auf das wasserfreie Salz bezogen.

Erhaltenes Purpurogallin.

Hydroxylaminchlorhydrat	I 0.1 g	II 0.5 g	III 1.0 g	IV 1.5 g	V 2.0 g	VI 3.0 g	VII 4.0 g	VIII 5.0 g
Sofort nach dem Vermischen	0.255	0.217	0.174	0.142	0.107	0.047	0.013	0.017
Nach 24 Stunden. . . .	0.256	0.216	0.177	0.145	0.103	0.014	0.016	0.012
» 48 »	0.250	0.219	0.175	0.141	0.099	0.012	0.015	0.014

Ohne Hydroxylaminchlorhydratzusatz 0.359 g.

Der Zusatz von steigenden Mengen Hydroxylaminchlorhydrats bewirkte also eine steigende Lähmung der Peroxydase, wobei die Reaktion zwischen Peroxydase und Hydroxylaminchlorhydrat mit sehr großer Geschwindigkeit verlief. Denn nach 1—2 Tage langer Einwirkung des Hydroxylaminchlorhydrats war die Lähmung der Peroxydase nicht größer, als sofort nach dem Vermischen der Reagenzien. Merkwürdigerweise war bei Anwendung von 4 und 5 g Hydroxylaminchlorhydrat auf 75 ccm Extrakt (Versuche VII und VIII) die Wirkung der Peroxydase anscheinend noch nicht aufgehoben. Das Pyrogallolreagens färbte sich auch in diesen Fällen tiefbraun und lieferte geringe Niederschläge.

Als ich aber mit sämtlichen Peroxydasegemischen die übrigen Peroxydasereaktionen qualitativ ausführte, beobachtete ich zu meiner Überraschung, daß dieselben nur bei Gemischen I—VI erhalten werden konnten; bei Gemischen VII und VIII blieben sie dagegen, mit Ausnahme der Reaktionen mit Hydrochinon und Pyrogallol, völlig aus. Proben wurden mit Phenol, Resorcin, Hydrochinon, Pyrocatechin, Guajacol, Guajac-Harz, *o*- und *m*-Phenylendiamin und Jodwasserstoffsäure angestellt.

Daß das Auftreten der Färbungsreaktionen bei VII und VIII nicht etwa durch die Anwesenheit von allzu großen Hydroxylaminmengen verhindert wurde, konnte dadurch bewiesen werden, daß auf Zusatz von aktiver Peroxydaselösung die farblos gebliebenen Reaktionsgemische die für jeden Fall charakteristische Färbung annahmen. Allem

Anschein nach war hier durch die Einwirkung des Hydroxylaminchlorhydrats die von mir[1]) gesuchte Trennung der in gewöhnlicher Peroxydase vermutlich enthaltenen spezifischen Bestandteile erzielt, indem sämtliche spezifische Enzyme mit Ausnahme derjenigen, welche Hydroperoxyd bei der Oxydation des Hydrochinons und des Pyrogallols aktivieren, durch dieses Agens zerstört wurden. Eine nähere Untersuchung ergab aber, daß es sich hier nicht um eine Trennung der spezifischen Peroxydasen, sondern um eine eigenartige Reaktion zwischen den genannten Phenolen und Hydroxylaminchlorhydrat in Gegenwart von Hydroperoxyd handelt. Denn beim Zusammenbringen von Hydrochinon und Pyrogallol mit Hydroxylaminchlorhydrat in Gegenwart von Hydroperoxyd wurden genau dieselben Erscheinungen wie bei Versuchen VII und VIII beobachtet.

Dementsprechend erwiesen sich die bei letzteren erhaltenen, beinahe schwarzen Niederschläge als völlig purpurogallinfrei, während der bei Versuch VI erhaltene Niederschlag die Reaktionen des Purpurgallins in unzweideutiger Weise gab. Läßt man Hydrochinon und Pyrogallol mit Hydroxylaminchlorhydrat in wäßriger Lösung an der Luft stehen, so färben sich die Gemische nicht mehr als die entsprechenden Phenollösungen allein. Es scheint demnach, daß Hydrochinon und Pyrogallol mit Hydroxylaminchlorhydrat unter Bildung von Körpern reagieren, welche durch Hydroperoxyd viel rascher als die Phenole selbst angegriffen werden. Unter gleichen Bedingungen reagieren andere Phenole mit Hydroxylaminchlorhydrat und Hydroperoxyd nicht.

Aus obigen Versuchen geht also hervor, daß bei Anwendung von mehr als 3 g Hydroxylaminchlorhydrat auf 75 ccm Peroxydaseextrakt die Wirksamkeit des Fermentes völlig aufgehoben wurde. Näher wurde die Menge Hydroxylaminchlorhydrates, welche zur vollen Zerstörung der Peroxydase erforderlich war, in folgender Weise bestimmt

10 Reagensröhren wurden mit je 1 ccm Peroxydaseextrakt beschickt, und der Inhalt wurde der Reihe nach mit 0.040—0.050 g Hydroxylaminchlorhydrat in 5 ccm Wasser und dann mit 1 ccm gesättigter Guajacollösung und 0.5 ccm 1-prozentiger Hydroperoxydlösung versetzt. Die Braunfärbung des Reagens trat bei 0.048 g Hydroxylaminchlorhydrat noch deutlich, bei 0.049 g nicht mehr auf. Das Mittel aus diesen Zahlen — 0.0485 g — ergibt die Menge des Salzes, welche zur vollständigen Lähmung der in 1 ccm Extrakt enthaltenen Peroxydase erforderlich war.

Die Tatsache, daß die Wirksamkeit der Peroxydase erst durch verhältnismäßig große Mengen Hydroxylaminchlorhydrats aufgehoben werden kann, läßt der Voraussetzung Raum, daß es sich hier nicht um eine »Giftwirkung«, sondern um eine stöchiometrische Reaktion

[1]) Vergl. diese Berichte **40**, 230 [1907].

zwischen Peroxydase und Hydroxylaminchlorhydrat handelt. Schon mehrfach ist hervorgehoben worden[1]), daß Peroxydase und Hydroperoxyd stets in konstanten Verhältnissen mit einander reagieren, und daß die Hydroperoxydmenge, welche durch ein gegebenes Quantum Peroxydase aktivierbar ist, ziemlich genau bestimmt werden kann. Da in vorliegendem Falle sowohl die Menge des zur vollen Lähmung der Peroxydase erforderlichen Hydroxylamins wie die des aktivierten Hydroperoxyds bekannt sind, so kann aus dem Verhältnis Hydroxylaminchlorhydrat: Hydroperoxyd auf das Verhältnis Hydroxylaminchlorhydrat: Peroxydase geschlossen werden.

Die Berechnung ergab, daß hier auf 1 Mol. Hydroperoxyds fast genau 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrats kommen:

15 ccm Peroxydaseextrakt aktivierten 0.179 g = 0.00526 Mol. Hydroperoxyds. Zur Tötung der Peroxydase in 15 ccm Extrakt waren 0.0485 × 15 = 0.7215 = 0.01046 Mol. Hydroxylaminchlorhydrats erforderlich.

Hydroxylaminchlorhydrat : Hydroperoxyd = 1.984 : 1.

Angenommen, daß Hydroperoxyd und Peroxydase Molekül für Molekül mit einander reagieren, scheint also die Peroxydase mit 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrats unter Aufheben ihrer Wirksamkeit in Reaktion zu treten. Ist weniger als 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrats vorhanden, so bleibt ein Anteil der Peroxydase ungelähmt.

Es sei hier voraus bemerkt, daß ein völlig ähnliches Verhältnis auch bei der Einwirkung von Kaliumcyanid auf Peroxydase gefunden wurde; beim Hydrazinsulfat wurde dagegen ein von diesem beträchtlich abweichendes Verhältnis beobachtet.

Peroxydase und Hydrazinsulfat.

Die Versuche wurden in ähnlicher Weise wie die oben beschriebenen ausgeführt. Angewandt wurde ein Extrakt aus Meerettigwurzeln, von dem 15 ccm 0.151 g Hydroperoxyd unter Bildung von 0.312 g Purpurogallin aktivierten. Die in nachstehender Tabelle angegebenen Mengen Hydrazinsulfats beziehen sich auf das reine wasserfreie Salz.

Erhaltenes Purpurogallin.

Hydrazinsulfat	I 0.10 g	II 0.25 g	III 0.50 g	IV 0.75 g	V 1.0 g	VI 1.5 g	VII 2.0 g
Sofort nach dem Vermischen	0.313	0.277	0.177	0.040	0.017	0.016	0.017
Nach 24 Stunden	0.311	0.279	0.175	0.032	0.016	0.019	0.015
» 48 »	0.309	0.270	0.160	0.014	0.019	0.014	0.014

Ohne Hydrazinsulfatzusatz: 0.312 g.

[1]) Diese Berichte **37**, 1346, 3785 [1904]; **38**, 1878 [1905].

Im wesentlichen verliefen also die Versuche mit Hydrazinsulfat in ähnlicher Weise wie mit Hydroxylaminchlorhydrat. Nur war hier eine geringe Nachwirkung des Hydrazinsulfats auf Peroxydase bemerkbar, und die Menge des zum Aufheben der Peroxydasewirkung erforderlichen Salzes war beträchtlich geringer. Gemisch IV gab am Beginn des Versuchs noch sämtliche Reaktionen der Peroxydase, Gemisch V keine mehr mit Ausnahme der Hydrochinon- und Pyrogallolreaktion. Niederschläge V, VI und VII waren purpurogallinfrei. Gegen Hydrazinsulfat und Hydroperoxyd verhalten sich die Phenole wie gegen Hydroxylaminchlorhydrat, indem nur Hydrochinon und Pyrogallol unter Braunfärbung und Bildung von geringen schwarzen Niederschlägen rasch angegriffen werden.

Die in oben angegebener Weise ausgeführte nähere Bestimmung der Hydrazinsulfatmenge, welche zur völligen Lähmung der Peroxydase erforderlich war, ergab, daß die in 1 ccm Extrakt enthaltene Peroxydase durch 0.0103 g = 0.000079 Mol. Hydrazinsulfats zerstört wird. Da 1 ccm Extrakt 0.01066 g = 0.00031 Mol. Hydroperoxyds aktivierte, so hat man hier des Verhältnis:

$$\text{Hydrazinsulfat} : \text{Hydroperoxyd} = 0.254 : 1.$$

Mit einem anderen 18 Monate aufbewahrten Peroxydaseextrakt, von dem 15 ccm 0.128 g Hydroperoxyd aktivierten, wurde das Verhältnis:

$$\text{Hydrazinsulfat} : \text{Hydroperoxyd} = 0.251 : 1$$

erhalten. Während also zur völligen Lähmung der Peroxydase 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrats — auf das aktivierte Hydroperoxyd bezogen — erforderlich sind, wird dieselbe schon durch etwa $^1/_4$ Mol. Hydrazinsulfats zerstört. Die Ursache dieses Unterschiedes ist mir nicht klar. Möglicherweise spielt hier die Natur der an der Base gebundenen Säure eine gewisse Rolle. Mit Hydroxylaminchlorid und Hydrazinsulfat versetzte Peroxydaselösung reagiert stark sauer, zumal die genannten Salze schon in wäßriger Lösung stark hydrolytisch dissoziiert sind. Weitere Aufschlüsse über diesen Gegenstand sollen durch in Aussicht gestellte Versuche über das Verhalten der Peroxydase gegen Säuren gewonnen werden.

Peroxydase und Kaliumcyanid.

Für diese Versuche wurde dasselbe Extrakt wie bei der Versuchsreihe mit Hydrazinsulfat angewandt. Versuchsanordnung wie oben.

Erhaltenes Purpurogallin.

Kaliumcyanid	I 0.05 g	II 0.10 g	III 0.20 g	IV 0.40 g	V 0.60 g	VI 1.0 g	VII 2.0 g	VIII 3.0 g
Sofort nach dem Vermischen	0.251	0.232	0.210	0.166	0.149	0.110	0.039	0.0 .
Nach 24 Stunden	0.189	0,215	0.214	0.262	0.311	0.312	0.170	0.049
» 48 »	0.169	0.198	0.209	0.270	0.312	0.316	0.198	0.057
» 72 »	0.155	0.188	0.212	0.282	0.310	0.312	0.216	0.066
» 98 »	0.157	0.199	0.210	0.293	0.314	0.313	0.236	0.075

Ohne Kaliumcyanid: 0.312 g.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß sofort nach dem Vermischen der Reagenzien die Lähmung der Peroxydase mit steigender Konzentration des Kaliumcyanids bis auf völliges Aufheben ihrer Wirksamkeit zunimmt. Die weitere Einwirkung des Kaliumcyanids geht aber in zwei verschiedenen Richtungen vor sich. Während bei den niederen Konzentrationen (0.05—0.10 g Kaliumcyanid in 100 ccm Gemisch, Reihe I und II) die Wirksamkeit der Peroxydase langsam weiter sinkt, findet bei den höheren Konzentrationen (IV—VIII) eine mehr oder weniger rasche und vollständige »Erholung« des Fermentes statt. Das Optimum für die Erholung scheint etwa bei der Konzentration VI zu liegen. Bei höheren Konzentrationen erfolgt die Erholung viel langsamer. Bei Versuchsreihe III (0.2 g Kaliumcyanid) ist ein Gleichgewichtszustand zwischen Lähmung und Erholung des Fermentes klar ersichtlich, da hier die Wirksamkeit der Peroxydase während der Versuchsdauer innerhalb des Versuchsfehlers unverändert geblieben war. Zu bemerken ist noch, daß beim Zusammenbringen von Pyrogallol, Kaliumcyanid und Hydroperoxyd sich das Gemisch langsam tiefbraun färbt; es liefert aber keine Spur von Purpurogallin.

Da bei den obigen Erscheinungen die Alkalinität des Kaliumcyanids eine Rolle spielen konnte, so wurden die Versuche mit denselben Peroxydase- und Kaliumcyanid-Lösungen in der Weise wiederholt, daß vor dem Vermischen der Reagenzien die Blausäure aus den Kaliumcyanidlösungen durch die berechneten Mengen Essigsäure in Freiheit gesetzt wurde.

Bei der Einwirkung von steigenden Mengen freier Blausäure auf Peroxydase findet also eine gleichmäßige Lähmung und eine gleichmäßige Erholung des gelähmten Fermentes statt. Vergleicht man die in obiger Tabelle angeführten Zahlen mit den bei der Einwirkung von Kaliumcyanid auf Peroxydase erhaltenen, so kommt man zu dem Schluß, deß das Alkalimetall bei der Reaktion zwischen Peroxydase und Blausäure einen schützenden Einfluß auf das Ferment ausübt, indem es bei den niederen Konzentrationen die Lähmung desselben

verzögert, bei den höheren dagegen seine Erholung beschleunigt. Die Ursache dieser Erscheinung soll durch weitere Versuche über das Verhalten der Peroxydase gegen Alkalien erörtert werden.

Erhaltenes Purpurogallin.

Kaliumcyanid + Essigsäure	II. 0.10 g	III. 0.20 g	IV. 0.40 g	V. 0.60 g	VI. 1.0 g	VII. 2.0 g
Sofort nach dem Vermischen	0.175	0.166	0.150	0.132	0.104	0.040
Nach 24 Stunden .	0.206	0.188	0.169	0.149	0.120	0.066
» 48 » .	0.222	0.206	0.178	0.168	0.148	0.087
» 96 » .	0.249	0.238	0.227	0.214	0.206	0.104

Ohne Blausäure . . . 0.312 g

Auf Grund der näheren Bestimmung der Kaliumcyanidmenge, welche zur vollen Lähmung der angewandten Peroxydase erforderlich war, wurde das Verhältnis:

Kaliumcyanid : Hydroperoxyd = 1.957 : 1

berechnet.

Die Hauptergebnisse obiger Untersuchung sind also folgende:

1. Die zur völligen Lähmung der Peroxydase erforderlichen Mengen Hydroxylaminchlorhydrates, Hydrazinsulfates und Kaliumcyanids sind so groß, daß es sich hier zweifellos nicht um eine »Giftwirkung«, sondern um eine stöchiometrische Reaktion zwischen Peroxydase und den genannten Substanzen handelt.

2. Vergleicht man diese Mengen mit den Hydroperoxydmengen, welche durch die angewandte Peroxydase aktivierbar sind, so ergibt sich, daß die zur Aktivierung von 1 Mol. Hydroperoxyds erforderliche Peroxydasemenge durch je 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrats und Kaliumcyanids und $^1/_4$ Mol. Hydrazinsulfats zur vollen Lähmung gebracht wird. Zur näheren Beurteilung dieser Verhältnisse sind weitere Versuche über das Verhalten der Peroxydase gegen Säuren und Alkalien erforderlich.

Genf. Privatlaboratorium.

443. Alfred Coehn: Bemerkung zu der Arbeit von George McPhail Smith: Über Ammoniumamalgam [1]).

(Eingegangen am 1. Juli 1907.)

Die metallische Natur des NH_4 im Ammoniumamalgam konnte nach den Potentialmessungen von Le Blanc[1]) und den Messungen der Zersetzungsspannung von Coehn und Dannenberg[2]) als erwiesen gelten. Als einziger Einwand durfte das Mißlingen eines von Landolt[3]) angestellten Versuches angesehen werden, dem die Reduktion anderer Metalle durch Ammoniumamalgam nicht gelungen war. Ich konnte in einer weiteren Arbeit[4]) zeigen, daß, wenn man nur die Zersetzbarkeit des Ammoniumamalgams durch Erniedrigung der Temperatur ausreichend herabdrückte, die vollkommene Analogie des Ammoniumamalgams zu den Alkalimetall-Amalgamen auch in dieser Beziehung hervortrat. Der Einwand, daß die Reduktion dabei durch den am Quecksilber sich entwickelnden Wasserstoff erfolgte, war eigentlich von vornherein ausgeschlossen. Denn bringt man, wie das Landolt tat, Ammoniumamalgam bei Zimmertemperatur in Kupfersulfatlösung, so entwickelt sich sehr stark Wasserstoff, Kupfer wird jedoch durch ihn nicht reduziert. Wohl aber geschieht dies bei Temperaturen in der Nähe von 0°. Das ist nur so zu erklären, daß bei höherer Temperatur der Zerfall $NH_4 = NH_3 + \frac{1}{2} H_2$ erfolgt und daß dabei so wenig Reduktion von Kupfer zu erwarten ist, als wenn man H_2 gegen Hg in $CuSO_4$-Lösung leiten würde. Bei tieferer Temperatur dagegen ist die Geschwindigkeit dieses Zerfalls stark herabgesetzt und das Ammonium kann wie ein Alkalimetall reagieren, $2NH_4 + \overset{++}{Cu} = Cu + 2\overset{+}{NH_4}$.

Um aber jeglichem — auch nicht berechtigtem — Einwande in dieser Richtung zu begegnen, habe ich auch solche Metalle, die überhaupt nicht durch Wasserstoff aus einer Lösung reduziert werden können, durch Ammoniumamalgam reduziert, Cadmium und Zink.

Hrn. Smith hat das nicht genügt, und er unternimmt es »einwandsfrei und ein für allemal«, die metallische Natur des NH_4 zu beweisen. Er schreibt: »Wenn also gefunden wäre, daß Ammoniumamalgam Barium resp. Kalium in ihren Salzlösungen zu reduzieren imstande ist, so könnte dieser Ersatz nichts anderes sein, als

[1]) Diese Berichte **40**, 2941 [1907].

[2]) Ztschr. für physikal. Chem. **38**, 609 [1901].

[3]) Ann. d. Chem. (Suppl.) **6**, 346 [1868].

[4]) Ztschr. für anorgan. Chem. **25**, 430 [1900].

ein Austausch zwischen dem NH_4-Radikal des Amalgams und Barium- resp. Kaliumionen der Salzlösung.«

Ich kann nach dem oben Gesagten nicht zugeben, daß erst dies der endgültige Beweis sein würde, und Hr. Smith hätte sich von diesem Gesichtspunkte aus den Versuch sparen können.

Aber auch von einem anderen Gesichtspunkte aus. Denn die Tatsache, »daß bei genügend tiefer Temperatur durch NH_4-Amalgam Ba-Amalgam sich erzeugen läßt«, habe ich bereits vor längerer Zeit[1]) in einer von Hrn. Smith wohl übersehenen Arbeit mitgeteilt. Ich führte diesen Versuch aus, um die Stellung des NH_4 in der Spannungsreihe zu ermitteln. Über die gegenseitige Ausfällung der Amalgame hat dann später Hr. Kettembeil[2]) auf meine Veranlassung Näheres mitgeteilt.

Hr. Smith hätte also auch den »einwandsfrei und ein für allemal« erbrachten Beweis in der Literatur finden können.

Über Folgerungen, die ich aus der metallischen Natur des NH_4 gezogen habe, ist an anderer Stelle[3]) bereits berichtet worden, und ich hoffe, demnächst Weiteres über diese Folgerungen mitteilen zu können.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie, Juni 1907.

---

444. A. Binet du Jassonneix: Über die Darstellung und die Eigenschaften der Manganboride MnB und MnB_2.

(Eingegangen am 27. Juni 1907.)

Die jüngst erfolgte Publikation von Hrn. Wedekind über magnetochemische Untersuchungen[4]) behandelt einen Gegenstand, der der Hauptsache nach schon durch die Forschungen von Troost und Hautefeuille, sowie durch die meinigen bekannt war. Ich sehe mich daher genötigt, hier kurz einen Abriß meiner Arbeiten zu geben.

Im Jahre 1875 haben Troost und Hautefeuille ein Manganborid beschrieben, das der Zusammensetzung MnB_2 entsprach, indem sie im Windofen Borsäure durch Mangancarbid reduzierten. Ich habe dieselbe Verbindung, sowie ein neues Borid, MnB, durch Reduktion von Manganoxyden mittels Bor im elektrischen Ofen erhalten. Ich

---

[1]) Ztschr. für Elektrochem. **8**, 591 [1902].

[2]) Ztschr. für anorgan. Chem. **38**, 213 [1904].

[3]) Nachr. d. Ges. d. Wissensch., Göttingen 1906. Ztschr. für Elektrochem. **12**, 509 [1906].

[4]) Diese Berichte, **40**, 1259 [1907].

hielt es für notwendig, bei der Reduktion von den Manganoxyden auszugehen, weil es nicht möglich ist, weder durch aluminothermische Verfahren, noch auf andere Weise, ein Mangan zu erhalten, das absolut frei von Aluminium, Silicium oder Kohlenstoff ist. Die stark komprimierte Mischung aus Manganoxyd und wechselnden Mengen Bor wurde auf einem Kohlenschiffchen in den elektrischen Röhrenofen gebracht. Die Reaktion ist sehr heftig, man zieht das Schiffchen zurück, sobald die Masse geschmolzen ist und sich das Mangan zu verflüchtigen beginnt. Die Schmelzen, welche man erhält, wenn das Oxyd im Verhältnis zum Bor im Überschuß ist, können bis zu 97 % Metall enthalten. In diesem Falle können sie leicht gefeilt werden. Bis zu einem Gehalt von ungefähr 20 % Bor wird die Kohle des Schiffchens durch die Schmelze nicht benetzt; diese gleicht vielmehr einer leicht zu entfernenden Metallkugel und enthält keinen Kohlenstoff. Sobald aber der Borgehalt die angegebene Höhe überschreitet, wird die Masse viel schwerer schmelzbar, und der Kohlenstoff beteiligt sich an der Reaktion; man findet ihn unter den Reaktionsprodukten, aber nur in Form von krystallisiertem Borcarbid. Im Höchstfalle war es möglich, Schmelzen zu erhalten, die einen Prozentsatz von 28 % Bor aufwiesen.

Alle diese Schmelzen sind spröde und leicht pulverisierbar, sie zeigen einen krystallinischen Bruch und haben oft Krystalldrusen, die aus feinen Nadeln bestehen. Das Manganborid MnB_2 von Troost und Hautefeuille stellt nach den vorliegenden Untersuchungen die Sättigungsgrenze von Mangan an Bor dar. Durch Behandlung mit Chlor in der Wärme konnte ich eine zweite, wohl definierte Manganborverbindung erhalten, die der Formel MnB entspricht. Ich beobachtete, daß, wenn man eine pulverisierte Schmelze, die etwa einen Borgehalt von 10—15 % besaß, bei dunkler Rotglut mit einem Chlorstrom behandelt, die Reaktion sich unter Erglühen abspielt; das geschmolzene Manganchlorid bedeckte alsdann einen Rückstand, der aus MnB bestand, und der durch schnelles Waschen, zuerst mit Wasser und dann mit Alkohol in reinem Zustand gewonnen wurde.

Wenn die Schmelze mehr als 15 % Bor enthält, beginnt der Angriff des Chlors erst bei höherer Temperatur und die Reaktion läßt sich nicht so gut regeln; man erhält einen Rückstand, der nicht einem einheitlichen Körper entspricht. Er besteht vielmehr, wie sich leicht feststellen läßt, aus einem Gemenge von MnB und MnB_2; durch Behandlung mit konzentrierter Salzsäure, in der Kälte, ließ sich das letztere isolieren, es wird durch sie nur sehr langsam angegriffen.

Die Manganborschmelzen werden in der Kälte durch verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure angegriffen. Diejenigen, die weniger als

15—16 % Bor enthalten, werden dabei ganz aufgelöst; im Anfang zerfallen sie dabei, kleine, langgestreckte, prismatische Krystalle lösen sich los und fallen auf den Boden des Gefäßes. Da diese Krystalle auch gelöst zu werden beginnen, muß man sie durch Abdekantieren trennen, und man erhält so nach dem Trocknen mit Alkohol eine gewisse Menge MnB in reinem Zustande.

Die Schmelzen, deren Borgehalt 16 % übersteigt, hinterlassen nach längere Zeit fortgesetzter Behandlung mit Salzsäure einen Rückstand, der allein aus MnB_2 besteht, das erst durch konzentrierte Säure nach langer Zeit angegriffen wird. Salpetersäure löst die Schmelzen fast stets ohne Rückstand auf, nur diejenigen, welche länger und höher erhitzt waren, hinterlassen eine geringe Menge, die aus krystallisiertem Borcarbid besteht.

Eigenschaften des Manganmonoborids MnB.

Sowohl das durch Einwirkung von Chlor unterhalb der Rotglut, wie das durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure aus den erwähnten Schmelzen erhaltene Manganborid MnB sieht wie ein Metallpulver aus, das aus kleinen, zerbrochenen Krystallen besteht. Seine Dichte ist 6.2 bei 15°. In Berührung mit Fluor entzündet es sich bei gewöhnlicher Temperatur, Chlor greift es bei heller Rotglut ohne Feuererscheinung an; in Sauerstoff erhitzt oxydiert es sich, ohne zu verbrennen. Stickstoff und Ammoniakgas verwandeln es oberhalb von 1000° oberflächlich in eine stickstoffhaltige, pulverförmige Verbindung, die grauweiß gefärbt ist. Es wird langsam durch kaltes Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff angegriffen; es bildet sich hierbei ein Überzug von Manganhydrat, der bald die weitere Einwirkung zum Aufhören bringt. Wasserdampf wirkt in der gleichen Weise, das Borid wird oxydiert und der Dampfstrom nimmt neben Wasserstoff Borsäure mit fort. Im Chlorwasserstoffstrom erhält man bei dunkler Rotglut Manganochlorid, Borchlorid und Wasserstoff. Wäßrige Salzsäure, selbst verdünnte, löst nach genügend langer Zeit ganz auf, und zwar schon in der Kälte; der Wasserstoff, der sich hierbei entwickelt, brennt mit grüner Flamme, aber ich konnte in ihm keine wägbaren Mengen von Borwasserstoff finden. Das durch Kalilauge gewaschene Gas zeigte bei der Verbrennung im Eudiometer, daß reiner Wasserstoff vorlag, aber auch in der alkalischen Lauge konnte kein Bor gefunden werden.

Ein Versuch wurde direkt zu dem Zwecke des Nachweises von Borwasserstoff angestellt: Eine bestimmte Menge Borid oder borhaltiger Schmelze wurde in einem Probierglas mit Salzsäure behandelt. Das Glas

war mit dem von Moissan[1]) beschriebenen Apparat zur Darstellung und Trocknung von Gasen verbunden. Das erste Kugelrohr, das durch eine Mischung von Aceton und Kohlensäureschnee abgekühlt war, hielt nur Wasser und Spuren von Salzsäure zurück. Borsäure oder Bor konnte auch nicht in Spuren gefunden werden, ebensowenig in dem folgenden Rohr, das durch flüssige Luft gekühlt wurde.

Das Manganmonoborid löst sich ferner in kalter, verdünnter Flußsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure. Wäßriges Ammoniak und Alkalilaugen wirken ähnlich wie Wasser auf es ein. Endlich greifen es geschmolzene Alkalien oder Alkalicarbonate in der Rotglut unter Bildung von Manganaten und Boraten an.

Analyse. Eine abgewogene Menge Borid wurde durch verdünnte Salpetersäure in dem von Moissan beschriebenen Apparat[1]) zur Borbestimmung gelöst. Die gebildete Borsäure wurde mittels Methylalkohol entfernt und dann durch Titration nach der von Stock[2]) modifizierten Jonesschen Methode bestimmt. Das Mangan wurde als Carbonat gefällt und als Oxyd gewogen. Aus verschiedenen Präparaten erhielt ich dabei folgende Resultate:

MnB. Ber. B 16.66. Gef. B 16.0, 15.8, 16.4.
Ber. Mn 83.34. Gef. Mn 83.6, 83.9, 83.4.

Die Zusammensetzung des Borids entspricht also der Formel MnB, es schließt sich dabei den schon bekannten, krystallisierten Boriden FeB, NiB, CoB an, die sämtlich durch Moissan im elektrischen Ofen dargestellt wurden.

Mangandiborid, MnB_2.

Die Eigenschaften dieses Borids sind bereits durch Troost und Hautefeuille ausführlich beschrieben worden; ich glaube darum hier nicht mehr darauf zurückkommen zu brauchen.

Nach meiner Mitteilung in den Comptes rendus de l'academie des Sciences[3]) über meine Untersuchungen betr. MnB hat Hr. Wedekind[4]) angegeben, ohne die früheren Arbeiten von Troost und Hautefeuille zu zitieren, daß es ihm gelungen sei, die beiden bekannten Boride durch Behandlung von Schmelzen, die auf aluminothermischen Wege nach Goldschmidt gewonnen waren, nach dem oben beschriebenen Verfahren zu erhalten. Während ich nun nach dem von mir eingeschlagenen Verfahren meine Präparate stets im Zustande größter Reinheit erhalten habe, ist es mir nie gelungen, die nach dem Aluminiumverfahren dargestellten Verbindungen frei von Aluminium und Aluminiumborid zu bekommen.

Hr. Wedekind glaubte ferner aus der grünen Farbe des bei der Zersetzung mit Säuren erhaltenen brennenden Wasserstoffs schließen

[1]) Compt. rend. **116**, 1087 [1893]. [2]) Compt. rend. **130**, 916 [1900].
[3]) Compt. rend. **139**, 1209 [1904]. [4]) Diese Berichte **38**, 1228 [1905].

zu dürfen, daß Borwasserstoff vorliege, während sie doch nur von Spuren von Borsäure oder Borchlorid herrührte; sein Vorschlag, das Manganborid an Stelle des Magnesiumborids für die Darstellung von Borwasserstoff in der Reaktion von Ramsay und Hatfield[1]) zu verwenden, dürfte nach meinen Untersuchungen gegenstandslos geworden sein[2]). Neu waren in der drei Monate nach der meinigen erschienenen Arbeit von Hrn. Wedekind nur die Darstellung der Schmelzen nach dem Thermitverfahren und auch einige Ungenauigkeiten in der Beschreibung der Eigenschaften der beiden Boride MnB und MnB_2, die nach Hrn. Wedekinds Ansicht schwierig zu trennen seien.

Magnetische Eigenschaften der Verbindungen von Mangan mit Bor.

Heusler[3]) hat zuerst auf die magnetischen Eigenschaften der Verbindungen des Mangans mit Zinn, Arsen, Antimon, Wismut, Bor und Aluminium aufmerksam gemacht, und auf die Veränderung dieser Eigenschaften bei einem Wechsel der Zusammensetzung der Substanzen. Insbesondere soll der Magnetismus von Bronzen aus Kupfer, Mangan und Aluminium ein Maximum erreichen, wenn das Verhältnis der beiden letzten Metalle das ihrer Atomgewichte ist. Hr. Wedekind[4]) hat nun mitgeteilt, daß er magnetische Eigenschaften auch bei den Produkten gefunden hat, die er durch Schmelzen nach dem Thermitverfahren erhielt und auch bei den Derivaten, die er nach dem von mir beschriebenen Verfahren daraus isolierte. Meine Untersuchungen haben nicht zu dem gleichen Ergebnisse geführt[5]).

Kohlenstofffreie Manganborschmelzen mit einem Borgehalt von 1.35—28.6 % wurden auf folgende Weise untersucht. Sie wurden pulverisiert und sorgfältig gesiebt und dann der Reihe nach in ein Glasrohr mit dünnen Wänden eingefüllt, das einen im Vergleich zur Länge kleinen Durchmesser besaß. Dies wurde dann in eine Induktionsspule gebracht. Eine zu induzierende Spirale, die sich in der Höhe der Mitte des Glasrohrs befand, wurde dann mit einem ballistischen Galvanometer verbunden und gestattete die Messung der Veränderungen des induzierten Stromes, der die pulverisierten Legierungen passierte, so oft man den Strom einschaltete oder unterbrach. Wenn man als Abszissen den Gehalt der Schmelzen an Bor wählt und als Ordinaten die Abweichungen des Galva-

[1]) Proc. Chem. Soc. **17**, 122.

[2]) Inzwischen hat dies auch Hr. Wedekind erkannt, diese Berichte **40**, 1259 [1907].

[3]) Ztschr. für anorgan. Chem. **17**, 260.

[4]) Ztschr. für Elekt.-Chem. **47**, 850; Ztschr. für phys. Chem. **1906**, 231.

[5]) Compt. rend. **142**, 1336.

nometers, so erhält man eine Kurve, deren Ordinate an beiden Enden gleich Null ist und die ein deutlich ausgeprägtes Maximum bei einem Borgehalt von 13—15 % aufweist. Die chemische Untersuchung der Schmelzen hatte uns nun gezeigt, daß bei einem Gehalt von 15 % Bor die Substanz einheitlich aus der Verbindung MnB besteht. Oberhalb von 15 % Bor enthalten die Schmelzen ein Gemisch von MnB und MnB_2. Bei steigendem Borgehalt nimmt die Menge der letzteren Verbindung zu, und bei 28.6 % entspricht die Mischung der Zusammensetzung des MnB_2 von Troost und Hautefeuille. Die direkte Untersuchung der beiden isolierten reinen Präparate ergab, daß allein der Verbindung MnB magnetische Eigenschaften zukommen, und daß das Maximum an Magnetismus in den Schmelzen genau dann eintritt, wenn am meisten von diesem Körper in ihnen enthalten ist. Hr. Wedekind[1]) hatte angegeben, daß die beiden Boride magnetische Eigenschaften besäßen, indem er hinzufügte, daß ihre Trennung Schwierigkeiten darböte. Ich habe nun schon bewiesen, daß beide leicht rein zu erhalten sind, da das eine von beiden durch verdünnte Säuren und selbst durch Wasser leicht angegriffen wird, während das andere durch konzentrierte Salzsäure nur sehr allmählich zersetzt wird[2]). In seiner jüngsten Mitteilung[3]) gibt Hr. Wedekind auch seinen Irrtum, bezügl. der magnetischen Eigenschaften dieser Substanz zu, hat sich aber von der Leichtigkeit der Trennung der beiden Boride noch nicht überzeugen können. In Wirklichkeit gibt es hierbei, wie gesagt, keine Schwierigkeit; unterhalb von 15 % Bor ist nur das Monoborid vorhanden, denn die Schmelzen lösen sich glatt in verdünnter Säure auf, und über 16 % Bor bleibt eben ein schwer löslicher, nur aus MnB_2 bestehender Rückstand bei der Behandlung mit Säuren übrig.

Endlich möchte ich noch darauf hinweisen, daß bei der Analyse sich Hr. Wedekind des Natriumsuperoxyds bei der Zersetzung der Boride bedient, die sich leicht in Salpetersäure lösen. Das ist überflüssig. Und dann hat Hr. Wedekind bei der Titration der Borsäure mit Natronlauge unter Zusatz von Glycerin als Grundlage ein Verhältnis 1 ccm Natronlauge ($^1/_{10}$-*n.*) = 0.0011 Bor angenommen. Es ist nachgewiesen, daß diese Titrierungsmethode nicht genaue Resultate geben kann[4]). Die anzuwendende Zahl für Borsäure im Verhältnis zu Natron muß vielmehr in jedem Falle mittels einer bestimmten Menge Borsäure festgestellt werden, unter Einhaltung der

---

[1]) Ztschr. für phys. Chem. **21**, 805 [1906].
[2]) Bull. soc. chim. **35**, 102 [1906]. [3]) Diese Berichte **40**, 1259 [1907].
[4]) Copaux, Compt. rend. **127**, 756 [1896].

gleichen Verdünnung und unter Zusatz derselben Menge Glycerin. Die Methode von Jones, verbessert durch Stock, vermeidet diesen Übelstand.

Laboratorium von Prof. Moissan, Sorbonne, Paris, den 20. Juni 1907.

---

445. Wilhelm Koenigs: Über partiell (4-fach) hydrierte Pyridinbasen.

(Mitteilung von C. Bernhart und J. Ibele.)
[Aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 19. Juni 1907.)

Diese Arbeit ist bis auf wenige Einzelheiten schon vor dem Hinscheiden des Hrn. Prof. Koenigs ausgeführt worden.

Wie bereits früher berichtet wurde[1]), bilden sich bei der Reduktion gewisser alkylsubstituierter Pyridine mit Natrium und Alkohol neben den vollständig hydrierten Piperidinen auch Tetrahydrobasen in nicht unerheblicher Menge. A. E. Tschitschibabin[2]) hatte schon zuvor die Entstehung von Tetrahydro-α- und -γ-benzylpyridin bei dem gleichen Reduktionsverfahren konstatiert. Wir haben nun noch das β-Äthylpyridin[3]) und das *s*-Trimethylpyridin[4]) in derselben Weise reduziert und wieder durch die bromwasserstoffsauren Salze der Dibromide die ungesättigten Basen abgeschieden. Das β-Äthylpyridin gab hierbei ungefähr 10—11 % eines Tetrahydroderivates, daneben noch eine andere teilweise hydrierte, wahrscheinlich isomere Base in sehr untergeordneter, nur eben zur Brombestimmung ihres bromwasserstoffsauren Dibromides ausreichenden Menge. Das überwiegend auftretende Reduktionsprodukt ist das schon bekannte Hexahydro-β-äthylpyridin. — Aus dem *s*-Trimethylpyridin konnte zwar ebenfalls eine teilweise hydrierte Base in Form des schön krystallisierten nitrosierten Dibromides[5]) erhalten werden, aber nur in sehr geringen Quantitäten; es berechnen sich daraus 2 % an freier Base; dazu stimmt die gute Ausbeute an dem vollständig hydrierten, von Jaekle[6]) beschriebenen

---

[1]) W. Koenigs und K. Bernhart, diese Berichte **38**, 3042 und 3928 [1905].

[2]) Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **34**, 508, C [1902] II, 597.

[3]) Stöhr, Journ. prakt. Chem. **45**, 34.

[4]) Jäckle, Ann. d. Chem. **246**, 43.

[5]) Vergl. Koenigs und Bernhart, diese Berichte **38**, 3042.

[6]) Jäckle, Ann. d. Chem. **246**, 43.

Trimethylpyridin, dessen bromwasserstoffsaures Salz, wie wir gefunden, durch öfteres Umkrystallisieren sich in zwei Fraktionen zerlegen läßt, die in Löslichkeit und Schmelzpunkt von einander differieren und wahrscheinlich *cis-trans*-Isomere sind. In analoger Weise wurde ja auch das Hexahydro-aldehydkollidin in Kopellidin und Isokopellidin [1]) getrennt.

Die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen über die Entstehung von Tetrahydrobasen bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol sind zwar noch ziemlich beschränkt, lassen aber doch eine sehr große Abweichung bezüglich der Bildungstendenz [2]) teilweise hydrierter Derivate für verschiedene Homologe des Pyridins deutlich erkennen. Eine bestimmte Regel über die Begünstigung oder Verhinderung dieser Reaktion aufzustellen, dürfte vorderhand verfrüht sein; immerhin verdient hervorgehoben zu werden, daß alle von uns reduzierten Pyridinbasen, die einigermaßen befriedigende Ausbeute an Tetrahydroderivaten gaben, eine Äthylgruppe in β-Stellung enthielten, nämlich das β-Äthyl-γ-methylpyridin, β-γ-Diäthylpyridin, α-Methyl-β'-äthylpyridin und β-Äthylpyridin. Die benachbarte Stellung der Alkyle kann hierbei wohl kaum eine ausschlaggebende Rolle spielen, da wir ja selbst aus dem β-Äthylpyridin ziemlich reichlich Tetrahydrobase erhielten. Ebenso scheint die bloße Häufung der Seitenketten die partielle Hydrierung nicht sonderlich zu fördern, wie der Versuch mit dem *s*-Trimethylpyridin zeigt. Vielmehr liegt die Vermutung nahe, es könnte die β-Stellung der Seitenkette oder aber, was uns wahrscheinlicher dünkt, eine verlängerte Seitenkette, also zunächst $CH_2.CH_3$, gleichviel in welcher Stellung, in dieser Hinsicht von bestimmendem Einfluß sein. Für letztere Annahme würde auch die von Tschitschibabin ausgeführte partielle Hydrierung des α- und γ-Benzylpyridins sprechen. Zur Prüfung dieser Frage beabsichtigten wir einerseits β-Picolin, andererseits eine Pyridinbase mit längerer Seitenkette in α- oder γ- bei unbesetzter β-Stellung, etwa α-Benzylpicolin mit Natrium und Alkohol zu reducieren. Leider wurden wir durch den frühzeitigen Tod des Hrn. Prof. Koenigs daran verhindert. Es bleibt damit vorerst unentschieden, wie weit die Reduktion mit Natrium und Alkohol zur Gewinnung vierfach hydrierter Pyridinbasen einer Verallgemeinerung fähig ist.

Unserer Erfahrung nach zeigen die auf genanntem Wege erhältlichen Tetrahydroderivate in ihrem chemischen Verhalten unter sich nahe

[1]) Wolffenstein und Levy, diese Berichte **28**, 2270 [1895]; **29**, 1959 [1896]. Wolffenstein und Marcuse, diese Beeichte **34**, 2429 [1901].

[2]) Geringe Mengen ungesättigter Produkte geben alle bisher untersuchten Pyridinbasen.

Übereinstimmung; insbesondere scheinen sie alle sekundäre Basen zu sein. Etwas eingehender wurde das am leichtesten zugängliche Tetrahydroaldehydkollidin untersucht, zunächst hinsichtlich seiner Fähigkeit, Wasserstoff und Halogenwasserstoff zu addieren. — Das Dibromadditionsprodukt ist schon beschrieben worden. — Als bemerkenswertestes Resultat ergab sich die große Beständigkeit der ungesättigten Basen gegen Reduktionsmittel. Reines Tetrahydroaldehydkollidin blieb selbst mit der zehnfachen Menge Natrium in kochender alkoholischer Lösung behandelt, unverändert[1]), und eine teilweise Reduktion zur Hexahydrobase — Kopellidin — trat erst beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor im geschlossenen Rohr auf über 200° ein. Dieser hartnäckige Widerstand gegen nascierenden Wasserstoff erinnert an ein ähnliches Verhalten der von A. v. Baeyer[2]) entdeckten Δ^2-Tetrahydrophthalsäure, die beim Kochen mit Natriumamalgam und Wasser im Gegensatz zu anderen Hydrophthalsäuren nur schwierig angegriffen wird.

Bromwasserstoff und Jodwasserstoff werden zwar schon bei Zimmertemperatur an die doppelte Bindung des Tetrahydro-aldehydkollidins angelagert, aber es scheint neben der einfachen Bildung von Halogenwasserstoffadditionsprodukten noch eine anderweitige Veränderung des ursprünglichen Tetrahydrokollidins zu einer halogenfreien Base, die nicht mehr Halogenwasserstoff anlagert, stattzufinden. Die vollständige Trennung des harzigen Gemisches konnten wir nicht erreichen.

Mannigfach variierte Versuche aus dem Tetrahydro-aldehydkollidindibromid durch Bromwasserstoffabspaltung zu einem Dihydroaldehydkollidin zu gelangen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Bisher ließ sich keine wasserstoffärmere ungesättigte Base in reinem Zustande fassen, nur die Bildung des vollständig dehydrierten, ursprünglichen Aldehydkollidins in mehr oder weniger erheblicher Menge konnten wir beobachten.

Durch längeres Kochen der wäßrigen Lösung des bromwasserstoffsauren Tetrahydro-aldehydkollidin-dibromids werden die beiden Bromatome durch Hydroxyl ersetzt. Wir erhielten eine schön krystallisierende, bromfreie Base von der Zusammensetzung eines Hexahydrodioxy-aldehydkollidins, jedoch nur 30% der theoretisch möglichen Menge, der größte Teil des Reaktionsproduktes blieb harzig.

Wie Lipp[3]) gezeigt hat, wird das Δ^2-Tetrahydro-α-picolin bei der Benzoylierung nach der Schotten-Baumannschen Methode unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Benzoylamidobutylmethylketon aufgespalten. Die Benzoylverbindung des Tetrahydro-aldehydkollidins

[1]) Ebenso verhält sich Tetrahydro-β-äthylpyridin.

[2]) Ann. d. Chem. **258**, 198. [3]) Ann. d. Chem. **289**, 2051.

durch Schütteln der Base mit Benzoylchlorid und Kalilauge erhalten, blieb harzig und konnte nicht in analysenreine Form gebracht werden. Aber das N-β-Naphthalinsulfo-tetrahydro-aldehydkollidin, welches beim Schütteln der Base mit β-Naphthalinsulfochlorid und Natronlauge in befriedigender Ausbeute entsteht, krystallisiert und läßt sich leicht reinigen. Eine Aufspaltung des Pyridinringes, wie sie bei der Benzoylierung des Δ^2-Tetrahydro-α-picolins stattfindet, tritt hier nicht ein. Wahrscheinlich dürfte also die Doppelbindung in anderer Stellung als bei der letztgenannten Base liegen.

Zur besseren Erforschung unserer Tetrahydropyridinbasen wäre vor allem eine ergiebigere Darstellungsmethode erwünscht und eine Vergleichung mit Tetrahydrobasen, die auf anderem Wege, so besonders nach dem Hofmannschen[1]) Verfahren durch Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung auf Piperidine gewonnen werden können.

Die immerhin geringe Ausbeute an Tetrahydropyridinbasen bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol veranlaßte uns, unter anderem die Einwirkung von Methylalkohol und Natrium auf Pyridin und Aldehydkollidin, sowie von 4-prozentigem Natriumamalgam und Wasser bei andauerndem Kochen auf Pyridin, α-Picolin und β-Äthylpyridin zu prüfen.

Die beschriebenen Tetrahydrobasen bilden sich dabei in irgend erheblicher Menge nicht; es trat in allen Fällen unter vorübergehender Gelbfärbung eine tiefgreifende Veränderung der Basen ein, zum Teil unter Sprengung des Pyridinringes und Abspaltung von Ammoniak. Über ein ähnliches Verhalten der α- und β-Picolinsäure hat Weidel[2]) schon vor vielen Jahren berichtet. Aus Pyridin konnten wir bei der Reduktion mit der vierfachen Gewichtsmenge Natrium und entsprechendem Methylalkohol, sowie bei mehrstündigem Kochen mit Natriumamalgam und Wasser etwa 25 % der möglichen Menge Ammoniak als Salmiak abscheiden; daneben war noch viel Pyridin unverändert geblieben. Noch mehr Ammoniak schien sich aus α-Picolin gebildet zu haben, nur wenig aus β-Äthylpyridin (beim Kochen mit Natriumamalgam). Die neben Ammoniak entstandenen harzigen, meist dunkel gefärbten Reaktionsprodukte wurden bisher nicht näher untersucht. Der beim Kochen der wäßrigen Pyridinlösung mit Natriumamalgam neben Ammoniak entstandene stickstoffreie Körper wurde als farbloses Öl abgeschieden, das die Eigenschaften eines Lactons besitzt. Erwähnt sei noch, daß Piperidin, in kochender methylalkoholischer Lösung mit Natrium behandelt, unverändert bleibt.

---

[1]) Diese Berichte **18**, 109 [1885]. [2]) Diese Berichte **12**, 2001 [1879].

Experimenteller Teil.

Reduktion des β-Äthylpyridins.

Das β-Äthylpyridin zu den folgenden Versuchen wurde nach der Vorschrift von Stöhr[1]) durch das Quecksilberchloriddoppelsalz gereinigt. Die Base zeigte den Sdp. 163.5—164°.

Die Reduktion mit Natrium und Alkohol wurde in Portionen von je 15 g in der früher[2]) angegebenen Weise ausgeführt. Auch die Verarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgte zunächst wie eben dort beschrieben ist.

Bromwasserstoffsaures Tetrahydro-β-äthylpyridin-Dibromid.

Wir fanden es am zweckmäßigsten, das bromwasserstoffsaure Salz des Reaktionsprodukts ohne vorheriges Umkrystallisieren in dem 4—5-fachen Volumen Chloroform zu lösen, unter Wasserkühlung mit etwa 120 ccm einer 7-prozentigen Lösuug von Brom in Chloroform zu versetzen und die überschüssiges Brom enthaltende Flüssigkeit bei Zimmertemperatur in einer flachen Schale zu verdunsten. Der zurückgebliebene Krystallbrei wurde zuerst mit etwas Essigäther angerührt und abgesaugt, dann das Salz kurze Zeit mit Chloroform erwärmt, nach dem Erkalten wenig Essigäther zugegeben und wieder abgesaugt. So wurden über 9 g farbloses Krystallpulver vom Schmp. 173° (stürmische Zersetzung) erhalten. Durch Lösen in warmem Chloroform und Zusatz von ungefähr dem gleichen Volumen Essigäther konnte das Salz umkrystallisiert werden. Der Schmelzpunkt blieb unverändert. Zu den Analysen wurde es bei 100° ohne Gewichtsverlust getrocknet.

0.1943 g Sbst.: 0.3101 g AgBr (nach Carius). — 0.1905 g Sbst.: 0.1708 g CO_2, 0.0697 g H_2O. — 0.1759 g Sbst.: 0.1568 g CO_2, 0.0647 g H_2O.

$C_7H_{14}NBr_3$.	Ber.	C 23.86,	H 3.97,	Br 68.18.
	Gef.	» 24.45, 24.31,	» 4.07, 4.08,	» 67.92.

Das bromwasserstoffsaure Tetrahydro-β-äthylpyridin-Dibromid ist in Chloroform schwer, in Essigäther kaum löslich; sehr schön krystallisiert es aus heißem Alkohol in farblosen Nädelchen.

Nitroso-tetrahydro-β-äthylpyridin-Dibromid.

0.6 g reines, aus Alkohol umkrystallisiertes, bromwasserstoffsaures Salz wurden in Wasser und verdünnter Schwefelsäure gelöst, dann zur kalten Flüssigkeit Natriumnitrit im Überschuß zugesetzt. Die

[1]) Journ. für prakt. Chem. **45**, 34.

[2]) Koenigs und Bernhart, diese Berichte **39**, 3929 [1905].

ölig ausgeschiedene Nitrosoverbindung erstarrte nach kurzer Zeit krystallinisch und krystallisiert aus Äther oder einem Gemisch von Äther und Ligroin bei langsamem Verdunsten im Bechergläschen in schönen farblosen Prismen, die bei 90—91° schmelzen und kaum die Liebermannsche Reaktion geben. Die Ausbeute an der Nitrosoverbindung ist quantitativ.

0.1442 g Sbst. (im Vakuum getrocknet: 12.4 ccm N (19°, 723 mm).

$C_7H_{12}N_2OBr_2$. Ber. N 9.30. Gef. N 9.39.

Gegen 1 g derselben krystallisierten Nitrosoverbindung ließ sich noch aus den vereinigten, dunkel gefärbten Mutterlaugen vom reinen, bromwasserstoffsauren Tetrahydro-β-äthylpyridin-dibromid gewinnen. Die Hauptmenge des Nitrosamins blieb aber harzig und wurde mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure erwärmt und eingedampft, wobei sehr dunkles Harz zurückblieb, das sich fast vollständig in Chloroform löste. Beim Stehen der Chloroformlösung schied sich rasch, besonders nach Zusatz von wenig Essigäther, ein krystallinisches, noch stark gefärbtes Salz aus (ca. 0.9 g). Es ließ sich reinigen durch öfteres Waschen mit Chloroform, darauf folgendes Lösen in warmem Methylalkohol, kurzes Erwärmen mit Blutkohle und Versetzen des Filtrats mit Äther. Sogleich fielen fast farblose feine Nädelchen aus vom Schmp. 195° unter Zersetzung (ca. 0.3 g); nochmaliges Umkrystallisieren änderte den Schmelzpunkt nicht mehr. Das Salz ist sehr schwer löslich in Chloroform, auch schwer in absolutem Alkohol, ziemlich leicht in Methylalkohol und Wasser.

0.1619 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.2569 g AgBr (nach Carius).

$C_7H_{14}NBr_3$. Ber. Br 68.18. Gef. Br 67.52.

Der kleine, noch zur Verfügung stehende Rest des analysierten Salzes wurde in verdünnter schwefelsaurer Lösung nitrosiert. Die farblose ausgeschiedene Nitrosoverbindung konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden, im Gegensatz zu dem sehr leicht krystallisierenden Nitroso-tetrahydro-β-äthylpyridin-dibromid, dargestellt aus dem Salz vom Schmp. 173°. Mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure eingedampft gehen wieder beide Nitrosoverbindungen, die ölige ebenso glatt wie die krystallinische, in die ursprünglichen bromwasserstoffsauren Salze vom Schmp. 194° resp. 173° über.

Hexahydro-β-äthylpyridin[1]).

Nachdem so durch Bromierung und Nitrosierung des ursprünglichen Reduktionsproduktes die partiell hydrierten Basen möglichst entfernt waren, wurde das Hexahydro-β-äthylpyridin mit Natronlauge

[1]) Stöhr, Journ. für prakt. Chem. **45**, 43.

abgeschieden und durch das salzsaure Salz gereinigt. Dieses schmolz bei 145—146°; das bromwasserstoffsaure Salz bei 130—131°. Den Siedepunkt der Base fanden wir bei 148—150° (720 mm).

Tetrahydro-β-äthylpyridin.

6 g Dibromid wurden in Portionen von je 2 g in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Zinkstaub reduziert. Wir befolgten dabei die Methode, welche zur Darstellung des Tetrahydro-β-kollidins und Tetrahydroaldehydkollidins angegeben ist[1]). Nach zweitägigem Stehen war die Base nahezu bromfrei.

Die ätherische Lösung derselben wurde mit verdünnter Bromwasserstoffsäure genau neutralisiert und die wäßrige Lösung des Salzes zur Trockne verdampft. Das Salz blieb größtenteils harzig zurück; doch hatten sich auch einige Kryställchen ausgeschieden, die bei der Behandlung mit kaltem Essigäther ungelöst blieben, wenig über 0.1 g (vielleicht das bromwasserstoffsaure Salz einer polymeren Base). Wir haben die Substanz nicht näher untersucht. Das mit Essigäther in Lösung gegangene bromwasserstoffsaure Tetrahydro-β-äthylpyridin (ca. 3.8 g Harz) erhielten wir nicht krystallinisch; daher wurde daraus die Base wieder durch Natronlauge abgeschieden, in ätherischer Lösung getrocknet und hierauf fraktioniert.

Es destillierte nahezu alles bei 157—159° (724.5 mm) über als farbloses, in Wasser ziemlich leicht lösliches Öl von piperidinähnlichem Geruch. Die eiskalte schwefelsaure Lösung entfärbt Permanganat sofort. Die Lösung des salzsauren Salzes, zur Trockne verdampft, erstarrt im Exsiccator zu einer strahlig-krystallinischen Masse, die sehr hygroskopisch und in den meisten Solventien sehr leicht löslich ist.

Das saure weinsaure Salz krystallisiert in farblosen Täfelchen; es wurde durch Lösen der Base in Alkohol und Zugabe von überschüssiger alkoholischer Weinsäure dargestellt und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Es schmilzt konstant bei 134°: beim Trocknen im Dampftrockenschrank trat keine Gewichtsabnahme ein.

0.1815 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3384 g CO_2, 0.1223 g H_2O.

$C_{11}H_{19}NO_6$. Ber. C 50.57, H 7.28.

Gef. » 50.85, » 7.49.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in kochendem Alkohol.

Das Platinsalz fällt aus mäßig konzentrierter, mit Salzsäure angesäuerter, wäßriger Lösung rasch krystallinisch aus; es schmilzt bei 164—165° unter Zersetzung. Aus verdünnter Salzsäure erhält man leicht schöne Krystalle; in Alkohol ist das Platinsalz sehr schwer löslich. Beim Trocknen bis 120° trat keine Gewichtsabnahme ein, bei 130—140° Zersetzung.

---

[1]) Koenigs und Bernhart, diese Berichte **38**, 3046, 3931 [1905].

0.2029 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.0625 g Pt.

$(C_7H_{13}N)_2PtCl_6H_2$. Ber. Pt 30.82. Gef. Pt 30.80.

Das Goldsalz fällt aus wäßriger, mit verdünnter Salzsäure angesäuerter Lösung auf Zusatz von Goldchlorid ölig aus und erstarrt bald krystallinisch; aus verdünnteren Lösungen krystallisiert es in schönen Prismen, Schmp. etwa 89° nach vorherigem Sintern; es ist leicht zersetzlich.

Das Pikrat fällt aus heißer, wäßriger Lösung in Nädelchen aus, ist in Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 123—125°.

Die Rückverwandlung des bromwasserstoffsauren Tetrahydro-β-äthylpyridins in das ursprüngliche bromwasserstoffsaure Dibromid durch Bromieren in Chloroformlösung nach dem öfter erwähnten Verfahren, mit 0.3 g bromwasserstoffsauren Salz ausgeführt, verlief nahezu quantitativ.

Reduktion von s-Trimethylpyridin.

Die Base war von Kahlbaum bezogen; sie wurde zur Reinigung nochmals fraktioniert. Die Hauptfraktion vom Sdp. 165—166° fand zur Reduktion Verwendung. Die Reduktion mit Natrium und Alkohol wurde genau, wie bei Aldehydkollidin [1]) beschrieben, vorgenommen. Das verwendete s-Trimethylpyridin war in eiskalter, schwefelsaurer Lösung sehr beständig gegen Permanganat; das reduzierte, mit Wasserdampf destillierte Produkt hingegen unbeständig. Nach genauem Neutralisieren mit Bromwasserstoffsäure und Eindampfen erhält man 9.7 g farbloses, krystallinisches Salz aus 6 g s-Trimethylpyridin.

Eine Trennung des Gemisches ließ sich durch Umkrystallisieren nicht bewerkstelligen. Es wurde daher wieder in der gewöhnlichen Weise bromiert (ca. 2 g Br) und nach Verdunstung der rotbraunen, überschüssigen, Brom enthaltenden Chloroformlösung der Rückstand mit kaltem Essigäther extrahiert. Dabei blieb hauptsächlich bromwasserstoffsaures Hexahydro-s-trimethylpyridin zurück, das durch mehrmaliges Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Essigäther sich reinigen ließ (3.3 g); es schmolz dann noch nicht bei 270°.

Da wir das bromwasserstoffsaure Salz der bromierten Hydrobase nicht krystallinisch erhalten konnten, wurde der eingedunstete Essigätherrückstand in verdünnter Schwefelsäure unter Zugabe von etwas schwefliger Säure gelöst, mit überschüssigem Natriumnitrit versetzt und zur Extraktion des Nitrosamins wiederholt ausgeäthert. Aus dem bräunlichen, dickflüssigen Ätherrückstand (ca. 1.5 g) schieden sich bald Kryställchen aus, die durch Ausziehen mit kaltem Äther oder Essigäther von Harz getrennt wurden. Es blieb ein farbloses Krystallpulver (ca. 0.3 g) zurück, das nach sorgfältigem Waschen mit Essigäther und Äther bei 146° unter stürmischer Zersetzung schmolz. Einmal umkrystallisiert, ist der Körper schwer löslich in Äther und Essigäther, löslich in Chloroform, Alkohol, ziemlich leicht in Wasser. Beim Kochen mit Silber-

[1]) Koenigs und Bernhart, diese Berichte 38, 3931 [1905].

nitratlösung scheidet sich reichlich Bromsilber ab. Aus den dunkeln, harzigen Mutterlaugen ließen sich keine Krystalle mehr gewinnen.

0.2 g des krystallisierten Nitrosamins wurden im Schälchen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure zur Trockne verdampft. Es entwichen rote Dämpfe und zurück blieb eine krystallinische Masse, die in Chloroform gelöst wurde: auf Zusatz von Essigäther schied sich farbloses Krystallpulver aus vom konstanten Schmp. 193° unter Zersetzung. Leider reichte das Salz nicht mehr zur Analyse aus.

Isomeres bromwasserstoffsaures Hexahydro-s-trimethyl-pyridin.

In der sauren, wäßrigen, nitrosierten und erschöpfend ausgeätherten Lösung war ein bromhaltiges Nitrosamin in irgend erheblicher Menge nicht mehr vorhanden. Es wurde mit starker Natronlauge übersättigt, die abgeschiedenen, gesättigten Basen in Äther aufgenommen, durch verdünnte Bromwasserstoffsäure dem Äther wieder entzogen und die Lösung zur Trockne verdampft. Durch oft wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol und Essigäther und Auskochen der schwer löslichen Krystallisation mit Benzol wurde das Salz in zwei Fraktionen zerlegt, in eine schwer lösliche, über 270°, und eine leicht lösliche, bei 204—209° schmelzende. Das letztere Salz krystallisiert in farblosen Nädelchen, dessen Base bromfrei und in eiskalter Lösung ziemlich beständig gegen Permanganat war, wie die aus dem über 270° schmelzenden Salze.

0.1298 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.1175 g AgBr.

$C_8H_{18}NBr$. Ber. Br 38.48. Gef. Br 38.52.

Reduktion des Tetrahydro-aldehydkollidins.

Zur Kontrolle unserer früher gewonnenen Resultate stellten wir zuerst das Tetrahydroaldehydkollidin bezw. sein bromwasserstoffsaures Dibromid mit sorgfältig durch das Pikrat[1]) gereinigtem Aldehydkollidin dar, wobei wir die früher gemachten Angaben bestätigt fanden.

0.7 g reines Tetrahydroaldehydkollidin[2]), das aus bromwasserstoffsaurem Dibromid durch Behandeln mit Zink und Schwefelsäure gewonnen war, wurde mit 7 g Natrium und der zehnfachen Menge absolutem Alkohol unter Erwärmen über freier Flamme gekocht. Die Tetrahydrobase war fast vollständig unverändert geblieben. Durch Bromieren des bromwasserstoffsauren Salzes ließen sich wieder etwa 1.9 g des ursprünglichen bromwasserstoffsauren Dibromids erhalten. Kopellidin schien sich kaum spurenweise gebildet zu haben.

Die Überführung in Kopellidin gelang erst nach dem folgenden Verfahren:

---

[1]) P. Knudsen, diese Berichte **28**, 1759 [1895].

[2]) Koenigs und Bernhart, diese Berichte **38**, 3929 [1905].

Je 0.5 g durch das Dibromid gereinigtes Tetrahydroaldehydkollidin wurden mit 6 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1.96) und etwa 1 g amorphem Phosphor im geschlossenen Rohr 15—16 Stunden auf ca. 220° erhitzt: der Röhreninhalt event. mit wäßriger, schwefliger Säure entfärbt, mit Natronlauge übersättigt, mit Wasserdampf destilliert und das farblose Destillat mit Bromwasserstoffsäure zur Trockne verdampft. Es blieb eine in der Kälte krystallinisch erstarrende Salzmasse zurück. Durch Extraktion mit kaltem Essigäther und wiederholtes Umkrystallisieren des in Essigäther ungelösten Krystallpulvers aus einem Gemisch von Aceton und Essigäther, schließlich aus Benzol erhielt man schöne farblose Nädelchen vom Schmp. 174—175°; eine Mischprobe mit reinem bromwasserstoffsaurem Kopellidin schmolz ebenso.

Die freie Base aus dem so gereinigten Salz war in eiskalter Lösung beständig gegen Permanganat und jodfrei.

Das salzsaure Salz krystallisiert aus wenig Alkohol auf Zusatz von Essigäther in farblosen Nädelchen vom Schmp. 173—174°, übereinstimmend mit reinem, salzsaurem Kopellidin, das zum Vergleich dargestellt wurde; auch eine Mischprobe schmolz unverändert. Die Goldsalze hatten gleichfalls beide den Schmp. 107—109°.

Salze des Isokopellidins konnten bis jetzt aus den Mutterlaugen nicht mit Sicherheit isoliert werden; aber auch die Ausbeute an Kopellidin (ca. 0.3 g reines bromwasserstoffsaures Salz aus 1 g Tetrahydroaldehydkollidin) war keine besonders befriedigende.

Die Oxydation des Tetrahydroaldehydkollidins mit Permanganat in eiskalter, schwefelsaurer Lösung führte nur zu harzigen Produkten; wir konnten lediglich die Bildung von etwas Ameisensäure konstatieren[1]).

Tetrahydro-aldehydkollidin-Dibromid.

Zur Ergänzung der ersten Mitteilung über das Dibromid[2]) sei noch die Analyse des Nitroso-tetrahydro-aldehydkollidin-Bromids nachgetragen. Die Substanz wurde mehrmals aus Benzol und Äther umkrystallisiert; sie zeigte dann den Schmp. 107—108°.

0.2104 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 17.3 ccm N (16°, 716 mm). — 0.1988 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 0.2380 g AgBr (nach Carius).

$C_8H_{14}N_2OBr$. Ber. N 8.92, Br 50.95.
Gef. » 9.02, » 50.94.

Das reine Nitrosamin wird durch Eindampfen mit der 2—2½-fachen Menge konzentrierter Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad nahezu quantitativ in das bromwasserstoffsaure Tetrahydro-aldehydkollidin-Dibromid übergeführt. Das bromwasserstoffsaure Tetrahydro-

---

1) Mit demselben Mißerfolg verlief die Oxydation mit Permanganat bei Tetrahydro-β-äthylpyridin.

2) Koenigs und Bernhart, diese Berichte **38**, 3928 [1905].

aldehydkollidin-Dibromid, in Chloroform, Eisessig oder Methylalkohol gelöst, scheint durch überschüssiges Brom auch bei längerem Stehen im direkten Sonnenlicht nicht verändert zu werden.

Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Dibromid.

Wird eine Lösung von Tetrahydro-aldehydkollidin-Dibromid in trocknem Benzol 8—9 Stunden auf 100—120° im geschlossenen Rohr erhitzt, so scheidet sich bromwasserstoffsaures Dibromid krystallinisch ab, wie schon in der letzten Mitteilung[1]) bemerkt. In der Benzollösung war dann etwas Aldehydkollidin vorhanden. In erheblicher Menge wird aus dem Dibromid Aldehydkollidin regeneriert bei 2—3-stündigem Erwärmen einer Lösung des bromwasserstoffsauren Tetrahydro-aldehydkollidin-Dibromids in 50-prozentiger Essigsäure mit Silberacetat auf Wasserbadtemperatur oder bei kurzem Kochen einer Eisessiglösung des bromwasserstoffsauren Dibromids bei Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat und Brom. Auch bei längerem Kochen der essigsauren Lösung mit essigsaurem Natrium bezw. essigsaurem Blei ohne Bromzusatz bildet sich Aldehydkollidin; ebenso tritt genannte Base auf beim Erhitzen des bromwasserstoffsauren Dibromids bis zu seinem Schmelzpunkt.

2 g dieses Salzes wurden in Portionen von je 0.5 g im Schwefelsäurebad auf 160—170° erhitzt, bis die Bromwasserstoffentwicklung aufhörte, die harzige Schmelze dann in Wasser gelöst, mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Äther extrahiert und die ätherischen Auszüge mit alkoholischer Pikrinsäure gefällt. Ausbeute an Pikrat ca. 0.4 g. Es krystallisiert aus Essigäther oder Wasser in schönen Nädelchen vom Schmp. 164—165°: eine Pikratprobe aus reinem Aldehydkollidin schmolz daneben ebenso. Die freie Base aus dem Pikrat war nahezu bromfrei, in eiskalter, schwefelsaurer Lösung beständig gegen Permanganat und zeigte den Geruch des Aldehydkollidins.

Das Platin- sowie des Goldsalz stimmten ebenfalls in Schmelzpunkt und den sonstigen Eigenschaften mit den entsprechenden Salzen aus reinem Aldehydkollidin überein. Das lufttrockne Platinsalz wurde noch mit absolutem Alkohol extrahiert: es schmolz bei 180—181°.

0.1652 g Sbst. (bei 100° ohne Gewichtsverlust getrocknet): 0.0485 g Pt.

$(C_8H_{11}N)_2PtCl_6H_2$. Ber. Pt 29.83. Gef. Pt 29.36.

Das Goldsalz krystallisierte in langen gelben Nädelchen vom Schmp. 193° (unscharf).

Austausch von Brom gegen Hydroxyl im Tetrahydro-aldehydkollidin-Dibromid.

Bei anhaltendem Kochen der wäßrigen Lösung des bromwasserstoffsauren Tetrahydro-aldehydkollidin-Dibromids findet Zersetzung unter Abspaltung von Bromwasserstoff statt. Es bildet sich eine sauerstoffhaltige, schön krystallini-

[1]) Koenigs und Bernhart, diese Berichte 38, 3931 [1905].

sche Base: der größte Teil des Dibromids verwandelt sich aber in ein harziges Produkt, welches bis jetzt nicht näher untersucht wurde. Nach vielfachen Versuchen schien uns folgendes Verfahren zur Darstellung der krystallinischen Dioxybase am vorteilhaftesten zu sein:

3 g reines bromwasserstoffsaures Tetrahydro-aldehydkollidin-Dibromid wurden in 300 ccm Wasser gelöst und unter Rückfluß etwa 12 Stunden gekocht. Dann wurde die überschüssige Bromwasserstoffsäure durch Schütteln mit ca. 2.2 g Silbercarbonat entfernt, das klare, nahezu farblose Filtrat zur Trockne verdampft und der braungelbe, harzige Rückstand wiederholt mit kaltem Chloroform extrahiert. Das in Chloroform ungelöste Harz erstarrte nach einiger Zeit zum Teil krystallinisch. Aus Alkohol und Essigäther umkrystallisiert, erhielt man farblose Nädelchen (0.6—0.7 g) vom Schmp. 180—181°. Die freie Base, durch Natronlauge abgeschieden, krystallisiert aus ätherischer Lösung in farblosen Nädelchen vom Schmp. 155°. Der bromfreie Körper sublimiert unzersetzt, ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Chloroform, schwer in Essigäther und Benzol, gegen Permanganat in kalter, schwefelsaurer Lösung wenig beständig.

0.1432 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 0.3179 g CO_2, 0.1423 g H_2O.

$C_8H_{17}NO_2$. Ber. C 60.38, H 10.69.

Gef. » 60.54, » 11.04.

Das salzsaure Salz wurde durch Übersättigen der freien Base mit verdünnter Salzsäure und Eindampfen zur Trockne dargestellt und gereinigt durch Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Essigäther. Das farblose Krystallpulver schmolz bei 200—201°.

0.1300 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0962 g AgCl.

$C_8H_{18}NO_2Cl$. Ber. Cl 18.15. Gef. Cl 18.30.

Das salzsaure Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, kaum in Chloroform.

Auch das Pikrat, das Gold- und Platinsalz, sind in Wasser sehr leicht löslich

N-β-Naphthalinsulfo-tetrahydro-aldehydkollidin.

0.2 g reines Tetrahydro-aldehydkollidin wurden mit 2 ccm 20-prozentiger Natronlauge, 3 ccm Wasser und ca. 0.5 g in 5 ccm Äther gelöstem β-Naphthalinsulfochlorid 12—14 Stunden geschüttelt, bis die ätherische Lösung chlorfrei war. Dann wurde die ätherische Schicht abgehoben, mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen, mit entwässertem Glaubersalz getrocknet. Auf Zusatz von leicht flüchtigem Ligroin fiel nun rasch farbloses Krystallpulver aus (0.3 g). Aus Äther und Ligroin krystallisiert es bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels in sternförmig angeordneten Blättchen vom Schmp. 71—72°. Die Substanz war chlorfrei, leicht löslich in Alkohol und Aceton.

0.1741 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 0.4372 g CO_2, 0.1066 g H_2O.

$C_{18}H_{21}NO_2S$. Ber. C 68.56, H 6.67.

Gef. » 68.49, » 6.80

446. W. R. Orndorff und B. J. Ray: Über Resorcin-2.4.6-trisazobenzol.

(Eingegangen am 6. Juli 1907.)

Die Veröffentlichung der Abhandlung von Eug. Grandmougin und H. Freimann[1]) über Phenol-2.4.6-trisazobenzol veranlaßt uns zur Mitteilung einer Untersuchung über Resorcin-2.4.6-trisazobenzol, mit welcher wir seit mehr als Jahresfrist beschäftigt sind.

Die Ausgangsmaterialien zur Darstellung des Resorcin-2.4.6-trisazobenzols waren die folgenden:

279 g Anilin (3 Mol.),
207 » Natriumnitrit (3 Mol.),
255 » Chlorwasserstoff (7 Mol.),
110 » Resorcin (1 Mol.),
250 » Natriumhydroxyd (6 Mol.).

Das Anilin wurde in üblicher Weise mittels Natriumnitrits und Salzsäure diazotiert, darauf mit dem Resorcin vermischt und unter Eiskühlung und starkem Rühren in die Natronlösung eingetragen. Nachdem die Reaktion zu Ende und die Mischung auf Zimmertemperatur gelangt war, wurde Salzsäure im Überschuß hinzugefügt, die Trisazoverbindung abfiltriert und fraktioniert umkrystallisiert, und zwar zuerst aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol, darauf aus Benzol und endlich bis zur Konstanz des Schmelzpunktes wiederum aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform. Das so erhaltene Produkt bestand aus braunen, mikroskopischen Nadeln von zigarrenähnlicher Form und schmolz scharf bei 254°.

0.599 g Sbst.: 1.4955 g CO_2, 0.2366 g H_2O. — 0.2157 g Sbst.: 0.5391 g CO_2, 0.0868 g H_2O. — 0.1967 g Sbst.: 35.2 ccm N (24°, 742.5 mm). — 0.4266 g Sbst.: 74.3 ccm N (15°, 754 mm).

$C_{24}H_{18}O_2N_6$.	Ber.	C 68.11,	H 4.29,	N 19.94.
	Gef.	» 68.08, 68.16,	» 4.42, 4.51,	» 19.59, 20.24.

Hiernach ist die Substanz als Resorcin-trisazobenzol, $(C_6H_5.N:N)_3C_6H(OH)_2$, anzusehen.

Ein Teil der Substanz wurde durch Kochen mit der gleichen Gewichtsmenge Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid in das Diacetylderivat verwandelt. Dieses krystallisiert aus Essigester und Alkohol in orangegelben Nadeln vom Schmp. 201°. Bei der Krystallisation aus Äther liefern diese Nadeln rote prismatische Krystalle vom Schmp. 203°; werden die roten Krystalle aus absolutem

[1]) Diese Berichte **40**, 2662 [1907].

Alkohol umkrystallisiert, so werden wieder die orangegelben Nadeln erhalten. Die Analyse der orangegelben Nadeln gab folgendes Resultat:

0.1054 g Sbst.: 0.2561 g CO_2, 0.044 g H_2O. — 0.1376 g Sbst.: 0.3344 g CO_2, 0.0557 g H_2O. — 0.1982 g Sbst.: 30.2 ccm N (23°, 735 mm.)

$C_{28}H_{22}O_4N_6$. Ber. C 66.34, H 4.38, N 16.63.
Gef. » 66.27, 66.27, » 4.68, 4.53, » 16.60.

Die Substanz ist hiernach das Diacetylderivat des Resorcin-trisazobenzols, $(C_6H_5.N:N)_3C_6H(O.OC.CH_3)_2$.

Um die Stellung der drei Azogruppen zu bestimmen, stellten wir die Trisazoverbindung aus den beiden isomeren Resorcin-disazobenzolen her. Das symmetrische Resorcin-disazobenzol wurde nach den Angaben von Kostaneckis[1]) hergestellt. Sein Diacetylderivat $(C_6H_5.N:N)_2C_6H_2(O.OC.CH_3)_2$ schmolz bei 183.5° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1736 g Sbst.: 0.4179 g CO_2, 0.0721 g H_2O.

$C_{22}H_{18}O_4N_4$. Ber. C 65.62, H 4.51.
Gef. » 65.65, » 4.65.

Zur Darstellung der Trisazoverbindung aus der symmetrischen Disazoverbindung verwandten wir folgende Materialien:

85 g *symm.* Resorcin-disazobenzol (1 Mol.),
50 » Natriumhydroxyd (5 Mol.),
23.5 » Anilin (1 Mol.),
17.5 » Natriumnitrit (1 Mol.),
27.3 » Chlorwasserstoff (3 Mol.).

Das Anilin wurde diazotiert und dann langsam in die gekühlte alkalische Lösung der Disazoverbindung eingetragen. Ausbeute: 100 g Trisazoverbindung. Nach der Krystallisation aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol und darauf aus Benzol wurden die gleichen braunen, zigarrenförmigen Nadeln erhalten, wie bei dem ersten Versuch. Sie schmolzen scharf bei 254° und gaben bei der Analyse die folgenden Zahlen.

0.2259 g Sbst.: 0.5644 g CO_2, 0.0885 g H_2O. — 0.2241 g Sbst.: 0.5604 g CO_2, 0.0851 g H_2O.

$C_{24}H_{18}O_2N_6$. Ber. C 68.11, H 4.29.
Gef. » 68.13, 68.20, » 4.39, 4.25.

Die Substanz ist also Resorcin-trisazobenzol, $(C_6H_5.N:N)_3C_6H(OH)_2$.

Ein Teil der Substanz wurde in das Diacetylderivat verwandelt und dieses aus Essigester und Alkohol umkrystallisiert. Es wurden

---

[1]) Diese Berichte **21**, 3117 [1888].

rote, prismatische Krystalle vom Schmp. 203° und lange, orangegelbe Nadeln vom Schmp. 201° erhalten. Letztere bildeten sich ausschließlich, wenn die roten Krystalle aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurden. Bei der Analyse gaben die gelben Nadeln (I) und die roten prismatischen Krystalle (II) die folgenden Zahlen.

I. 0.17405 g Sbst.: 0.4231 g CO_2, 0.0698 g H_2O. — II. 0.3854 g Sbst.: 0.9386 g CO_2, 0.1523 g H_2O.

$C_{28}H_{22}O_4N_6$. Ber. C 66.34, H 4.38.
Gef. » I. 66.29, II. 66.41, » I. 4.49, II. 4.42.

Beide Modifikationen haben also dieselbe Zusammensetzung $(C_6H_5.N:N)_3C_6H(O.OC.CH_3)_2$.

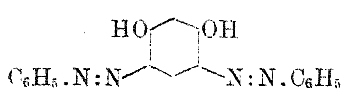
Das unsymmetrische Resorcin-disazobenzol wurde nach den Angaben von Kostaneckis[1]) bereitet. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, schmolz es bei 221° und lieferte ein Diacetylderivat vom Schmp. 137°. Das unsymmetrische Resorcin-disazobenzol wurde in stark überschüssiger Natronlauge gelöst und unter Eiskühlung und Rühren mit einem Überschuß von Benzoldiazoniumchlorid versetzt. Die tiefrote Lösung lieferte beim Zusatz von Salzsäure einen braunen Niederschlag. Dieser wurde aus Chloroform und Alkohol fraktioniert krystallisiert und lieferte braune, zigarrenförmige Nadeln. Aus Benzol umkrystallisiert, schmolzen sie bei 243° und waren offenbar noch nicht ganz rein. Die Analyse ergab folgende Zahlen.

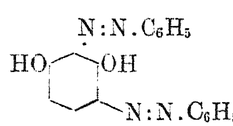
0.1158 g Sbst.: 20.4 ccm N (15.5°, 747.8 mm).

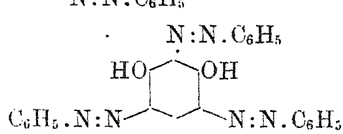
$C_{24}H_{18}O_2N_6$. Ber. N 19.94. Gef. N 20.25.

Die Substanz ist hiernach Resorcin-trisazobenzol $(C_6H_5.N:N)_3C_6H(OH)_2$.

Symmetrisches[2]) und unsymmetrisches[3]) Resorcin-disazobenzol entsprechen den Konstitutionsformeln I und II; da sie beide in alka-

I.


II.


III.


[1]) Diese Berichte **21**, 3118 [1888].

[2]) Kostanecki, diese Berichte **21**, 3115 [1888].

[3]) Kostanecki, diese Berichte **20**, 3136 [1887]; Goldschmidt und Pollak, diese Berichte **25**, 1341.

lischer Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid ein und dasselbe Resorcin-trisazobenzol liefern, so kann diesem letzteren nur die Konstitutionsformel III zukommen. Die Untersuchung über diese Trisazoverbindung wird fortgesetzt.

Cornell-Universität, Chem. Laboratorium, 22. Juni 1907.

---

447. P. Walden: Zur Darstellung aliphatischer Sulfocyanide, Cyanide und Nitrokörper.

(Eingegangen am 1. Juli 1907.)

Meine ausgedehnten Studien »über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel«[1]) haben ergeben, daß die aliphatischen Sulfocyanide (z. B. Methylrhodanid, Äthylrhodanid), Cyanide (Acetonitril, Propionitril) und Nitrokörper (z. B. Nitromethan) als sogenannte indifferente Medien für die physikalisch-chemischen Untersuchungen von weitreichender Bedeutung sind. Salzen gegenüber besitzen sie ein oft erhebliches Lösungsvermögen und eine große dissoziierende Kraft, und die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen beeinflussen sie in hohem Maße. Der allgemeineren Verwendung dieser Körper steht jedoch ein großes Hindernis im Wege, nämlich ihre Kostbarkeit. Diese Faktoren haben mich veranlaßt, nach einer Methode zu suchen, welche, mit relativ billigen Ausgangsmaterialien operierend, in einfacher Weise zu größeren Mengen dieser schätzenswerten[2]) Lösungsmittel führen sollte.

Ein solches reaktionsfähiges und in den letzten Jahren leicht zugängliches Ausgangsmaterial ist das Dimethylsulfat, $SO_2(OCH_3)_2$; sein nächstes Homologe, das Diäthylsulfat, $SO_2(OC_2H_5)_2$, ist leider ein weit kostspieligeres Präparat. Beide Ester der Schwefelsäure, insbesondere das Methylderivat, setzen sich nun bei niedriger Temperatur mit konzentrierten, wäßrigen Lösungen der Alkalicyanide, bezw. -rhodanide und -nitrite (z. B. KCN, bezw. KSCN und KNO_2) leicht um und liefern in befriedigender Ausbeute die entsprechenden alkylierten Cyanide, Rhodanide und Nitrokörper. Da diese Darstellung bisher nicht bekannt zu sein scheint, so erlaube ich mir nachstehend auf dieselbe hinzuweisen. Erwähnen möchte ich noch, daß nach

---

[1]) Vergl. Ztschr. für physikal. Chem. **43** [1903]; **54** [1906]; **58** [1907]; **59** [1907].

[2]) Die Nitrile und Rhodanide werden als giftig angesprochen, jedoch habe ich trotz andauernden Arbeitens mit diesen Körperklassen bisher keinerlei Gesundheitsschädigung erfahren.

Weinland und Schmid[1]) auch die Metallhalogenide auf Dialkylsulfate in ähnlich einfacher Weise reagieren und leicht zu Halogenalkylen führen.

Die eingeschlagene Arbeitsart war die folgende.

I. Darstellung von Methyl- und Äthylrhodanid.

Zwecks Darstellung von Methylrhodanid, $CH_3.SCN$, wird 1 Mol (= 97 g) getrocknetes Rhodankalium in 50 g Wasser gelöst; zu der noch kalten Lösung bringt man, etwa in drei Abständen, 1 Mol (= 126 g) Dimethylsulfat. Nach jedesmaligem Einbringen des letzteren wird der flüssige Kolbeninhalt heftigst geschüttelt, wobei eine allmähliche Erwärmung der Masse eintritt, die bei schneller Zugabe des ganzen Esters sich erheblich steigert. Durch Kühlen unter der Pumpe kann die Heftigkeit der Reaktion gemildert werden. Nach ungefähr einer Viertelstunde ist der Prozeß beendet. Nach kurzem Erwärmen und Durchmischen im kochenden Wasserbad wird der Kolbeninhalt in einen Scheidetrichter gebracht, wobei das gebildete Methylrhodanid als Ölschicht oben sich ansammelt. Dieses Öl wird sorgfältig von der wäßrigen Salzlösung getrennt, mit wasserfreiem Calciumchlorid getrocknet und destilliert.

Es resultieren 59—60 g nahezu konstant siedendes Methylrhodanid. Ausbeute 80—81 %.

Bringt man zu der wäßrigen Salzlösung ein weiteres Mol (= 97 g) Rhodankalium, um etwa auch die zweite Methylgruppe an den Rhodanrest zu binden, so tritt selbst bei andauerndem Erhitzen der Lösung im Wasserbade und nachherigem Abdestillieren der ganzen Wassermenge (unter vermindertem Druck und bis zum Erstarren des Kolbeninhaltes) keine Neubildung des Methylrhodanids ein. Die Reaktionsgleichung ist also:

$$CH_3O.SO_2.OCH_3 + KSCN = CH_3O.SO_2.OK + CH_3.SCN.$$

Zum Äthylrhodanid gelangt man, wenn man 1 Mol (= 97 g) Rhodankalium, das in 50 g Wasser gelöst wird, in der oben geschilderten Weise mit 1 Mol (= 154 g) Diäthylsulfat zur Umsetzung bringt. Die nachher abgetrennte und mit Chlorcalcium getrocknete Ölschicht liefert beim Destillieren rund 75 g Äthylrhodanid. Ausbeute 87 %.

II. Darstellung von Acetonitril und Propionitril.

1 Mol gepulvertes Cyankalium (= 65 g) wird in etwa 50—60 g Wasser nahezu gelöst; zu dieser Lösung bringt man in drei Portionen 1 Mol (= 126 g) Dimethylsulfat, wobei jedesmal intensiv geschüttelt

---

[1]) Weinland und Schmid, diese Berichte **38**, 2327 [1905].

wird. Die Wechselwirkung tritt hierbei ohne äußere Wärmezufuhr ein; im Gegenteil, es muß für Kühlung durch Eiswasser Sorge getragen werden, da bei schnellem Arbeiten die Reaktionswärme das gebildete Acetonitril zum Sieden bringt. Die milchige Flüssigkeit wird alsdann im kochenden Wasserbad gebrochen destilliert, wobei zwischen 76—82° an rohem (wäßrigem) Acetonitril etwa 41 g übergehen. Die im Kolben verbleibende wäßrige Salzlösung wird vorsichtig mit einem weiteren Mol (= 65 g) Cyankalium versetzt und im Wasserbade am Kühler erwärmt. Der Kolben muß groß gewählt und die Erwärmung gelinde gesteigert werden, da durch die Reaktionswärme leicht ein zu stürmischer Verlauf der Umsetzung (Überschäumen) bewirkt wird. Durch Abkühlen und neues Erwärmen kann die Reaktionsgeschwindigkeit leicht geregelt werden. Bei richtiger Führung des Prozesses genügt die Selbsterwärmung des Gemisches, um ein gleichmäßiges Abdestillieren des Acetonitrils auch ohne äußere Erwärmung zu bewirken. Wenn die Destillation nachläßt, wird der Kolben in ein siedendes Wasserbad versenkt und alles bis zum Erstarren des Reaktionsproduktes abdestilliert. Das zwischen 77—82° übergehende Destillat wiegt wiederum 40—44 g. An rohem (wasserhaltigem) Acetonitril erhält man eine der theoretischen, auf das reine Acetonitril berechneten, gleichkommende Menge. Die weitere Reinigung geschieht auf dem üblichen Wege. Der Reaktionsverlauf ist daher:

$$SO_2(OCH_3)_2 + 2\,KCN = SO_2(OK)_2 + 2\,CH_3.CN.$$

Zwecks Darstellung des Propionitrils aus Cyankalium und Diäthylsulfat verfährt man in analoger Weise; die Reaktion verläuft weniger stürmisch und erfordert eine äußere Wärmezufuhr.

III. Nitromethan

wird erhalten, wenn man z. B. 1 Mol Kaliumnitrit (KNO_2 = 85 g) in 30 g Wasser löst und vorsichtig mit einem Mol (= 126 g) Dimethylsulfat versetzt. Durch häufiges intensives Schütteln der Reaktionsmasse tritt Selbsterwärmung und Schäumen (Bildung von Stickstoffoxyden) ein, infolgedessen für Kühlung durch kaltes Wasser gesorgt werden muß. Wenn die Reaktion nachgelassen hat, bringt man in den Kolben ein weiteres Mol (= 85 g) Kaliumnitrit und bewirkt — durch erneutes intensives Schütteln der Lösung — das Verschwinden der oben schwimmenden Schicht des Dimethylsulfats. Alsdann unterwirft man den Kolbeninhalt einer Destillation (eventuell unter vermindertem Druck); hierbei geht an der Luft zwischen 80—90° ein farbloses Destillat über, das etwa 50 g wiegt und wasserhaltiges Nitromethan repräsentiert. Nach dem Trocknen desselben durch entwässer-

tes Calciumchlorid erhält man 30—35 g (=50—57 %) zwischen 100—101° siedendes Nitromethan.

Die Wechselwirkung zwischen Dimethylsulfat und Kaliumnitrit (sowie Natriumnitrit) verläuft demnach nicht ganz glatt, indem durch teilweise Hydrolyse des Dialkylsulfats eine Zersetzung des Nitrits Platz greift. Diäthylsulfat wirkt wiederum träger als Dimethylsulfat. Die Reaktion entspricht im allgemeinen dem Schema:

$$CH_3O.SO_2.OCH_3 + KNO_2 = CH_3O.SO_2.OK + CH_3.NO_2.$$

Die physikalisch-chemische Untersuchung dieser Reaktionen behalte ich mir noch vor.

Riga. Polytechnikum, 16./29. Juni 1907.

---

448. Arnold Jacobsen und Georg Landesen: Über Verwendung des Palladiums als Kontaktsubstanz bei der Elementaranalyse.

(Eingegangen am 5. Juli 1907.)

Bei Gelegenheit einiger Arbeiten mit Palladium brachten den einen von uns die dieses Metall so besonders auszeichnenden Eigenschaften auf den Gedanken, daß dasselbe mehr als Platin geeignet sein dürfte, als Kontaktsubstanz bei der Elementaranalyse zu dienen. Seine leichte Oxydierbarkeit bei höherer Temperatur und ebenso leichte Reduzierbarkeit bei weiterer Temperatursteigerung oder Gegenwart von oxydabeln Substanzen, ferner seine Fähigkeit, bei Rotglut Kohlenwasserstoffen den Wasserstoff zu entziehen, unter Ablagerung von Kohlenstoff auf dem Metall, welcher bei genügendem Luftzutritt dann leicht und vollständig verbrannt werden kann, forderten geradezu zu Versuchen in dieser Richtung auf. Später fanden wir bei M. Dennstedt[1]) die Bemerkung, man könne Platinquarz oder Palladiumquarz als Katalysator bei der Elementaranalyse verwenden, doch nirgends eine Angabe, daß er oder sonst jemand letzteres versucht hätte.

Bei den nun unternommenen Versuchen waren wir bestrebt, der Kontaktsubstanz eine möglichst große Oberfläche zu erteilen und dann dafür zu sorgen, daß die über die Kontaktsubstanz streichenden Gase und Dämpfe auch in möglichst ausgedehnte Berührung mit derselben zu kommen gezwungen wären, um auf diese Weise dem Oxydations-

---

[1]) Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse, Bd. IV [1899] der »Sammlung Chem. und Chem.-techn. Vorträge, herausgeg. von Prof. Dr. F. Ahrens«, S. 100 und 103.

vorgang einen vollständigen, raschen und von gelegentlichen Unregelmäßigkeiten in der Verdampfung der zu verbrennenden Substanz möglichst unabhängigen Verlauf zu sichern. Wir verwandten daher Palladiumasbest. M. Dennstedt verwirft die Verwendung von Asbest mit der Motivierung, derselbe halte Schwefel und Chlor zurück [1]). Es hat der eine von uns bei Gelegenheit seiner Arbeiten über die Wärmeausdehnung von Wasser und wäßrigen Lösungen [2]) die Beobachtung gemacht, daß Platin auch bei Rotglut hartnäckig Schwefelsäure zurückhält. Es war damals eine Platinröhre, welche zur Schwefelsäuredestillation gebraucht worden war, zum Destillieren von Wasser verwandt worden; dabei zeigte sich das übergehende Wasser stets etwas schwefelsäurehaltig, und es gelang nur schwer, nach mehrfachem Ausglühen im Luftstrom und Durchleiten von heißem Wasser, den Schwefelsäuregehalt des überdestillierenden Wassers auf ein Minimum herabzudrücken. Wir vermuteten daher, daß das angebliche Zurückhalten von Schwefelsäure durch den Asbest dem fein verteilten Platin im Platinasbest zuzuschreiben wäre. Betreffs dieses Zurückhaltens der Schwefelsäure durch den Asbest beruft sich M. Dennstedt auf A. Grittner [3]). Nun spricht aber A. Grittner am angeführten Ort von Platinasbest und nicht von Asbest. M. Dennstedt scheint aber auch mit Platinquarz inbezug auf die Schwefelsäure dieselbe Erfahrung gemacht zu haben, denn er sagt: »Auch in den Poren des schwerer durchzuglühenden Platinquarzes könnte freie Schwefelsäure zurückbleiben« [4]); er verwirft daher auch den Platinquarz und benutzt Platinblech, also Platin mit relativ geringer Oberfläche. Aus unseren Versuchen mit Palladiumasbest ergab sich nun, daß letzterer, wie die unten angeführten Analysen zeigen, Schwefelsäure nicht zurückhält. Auch konnten wir nach dem Behandeln eines Teiles des bei den Verbrennungen schwefelhaltiger Substanzen benutzten Palladiumasbestes mit heißem Wasser und auch verdünnter heißer Salzsäure keine Schwefelsäure in diesen Flüssigkeiten nachweisen, während Grittner in seinem Platinasbest auf diese Weise Schwefelsäure gefunden hatte [5]).

M. Dennstedt hat in einer Reihe von in den letzten 10 Jahren erschienenen Arbeiten (zum Teil in Gemeinschaft mit F. Hassler und Klünder) die Methode der Elementaranalyse mit einer Kontaktsubstanz in hohem Grade ausgebildet und auch eine vollständige

---

[1]) Diese Berichte **30**, 1591 [1897], auch Bd. IV der soeben zitierten »Sammlung Chem. und Chem.-techn. Vorträge«, S. 98.

[2]) G. Landesen, Schriften, herausgeg. von der Naturforscher-Gesellschaft an der Universität Dorpat, Bd. XI [1902] und XIV [1904].

[3]) Ztschr. f. angew. Chem. **1892**, 170.

[4]) Ztschr. f. analyt. Chem. **45**, 29—30 [1906].

[5]) l. c.

Literaturübersicht dieser Frage gegeben[1]). Wir können uns daher darauf beschränken, unsere Arbeitsweise in den Hauptzügen zu schildern und die mittlerweile mit dem Palladiumasbest erzielten Resultate in betreff seiner Brauchbarkeit und Vorzüge zum genannten Zweck zu zeigen.

Der Palladiumasbest wurde nach der bekannten Vorschrift von Cl. Winkler[2]) durch Fällung einer Lösung von reinem Palladiumchlorür bei Gegenwart von Asbest mit Natriumformiat in alkalischer Lösung dargestellt und durch Auswaschen vollständig von den löslichen Salzen befreit. Von dem so erhaltenen Palladiumasbest, welcher laut Analyse 17.7 % Palladium enthielt, dienten 1.6 g als Kontaktsubstanz bei allen bis jetzt ausgeführten Analysen (einige 70); 0.3 g Pd würden somit den Bedarf an diesem Metall zur Ausführung unzähliger Verbrennungen vollständig decken.

Nach einer Anzahl von Versuchen mehr qualitativer Beschaffenheit, bei denen wir uns über den zur Vollständigkeit der Verbrennung erforderlichen Erhitzungsgrad des Katalysators und die eventuelle Verwendbarkeit von Luft als Sauerstoffquelle, welche nur bei kohlenstoffarmen und sauerstoffreichen Stoffen genügte, unterrichteten, wurde zuletzt die folgende Anordnung und Arbeitsweise bei Körpern, welche nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthielten, eingehalten.

Ein beiderseits offenes, schwer schmelzbares Kaliglasrohr von 30—35 cm Länge und ca. 1 cm Rohrweite wurde etwa 6 cm von dem einen Ende durch Zusammenfallenlassen und Ausziehen bis auf etwa den halben inneren Durchmesser verengt.

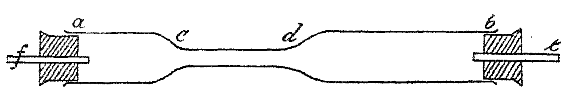


Fig. 1.

Der schmale Teil *cd* des Rohres (Fig. 1), ca. 15 cm lang, wurde mit Palladiumasbest lose gefüllt und letzterer bei *c* durch einen kleinen durchbohrten Tonpfropfen in seiner Lage, gegen gelegentliche Verschiebungen nach *ac* hin, festgehalten. Diese Verjüngung des Verbrennungsrohres machte, indem sie einesteils die Berührungsdauer des Gasgemisches mit der Kontaktsubstanz verlängerte und anderenteils eine bessere Vermischung der aus dem breiteren Teil *db* eintretenden

[1]) Diese Berichte **30**, 1590, 2861 [1897]; **38**, 3729 [1905]; **39**, 1623 [1906]. — Sammlung Chemischer und Chemisch-technischer Vorträge Bd. IV [1899]. — Ztschr. für analyt. Chem. **41**, 525 [1902]; **42**, 417 [1903]; **45**, 26 [1906]. — Referate: Chem. Zentralblatt **1904**, I, 690; **1905**, I, 627, II, 917, 1463; **1906**, I, 868, 1507.

[2]) Näheres bei A. Classen, Ausgewählte Methoden d. analyt. Chem. Bd. II, 73 [1903].

Dämpfe mit dem Sauerstoff begünstigte, den Grad der Vollständigkeit der Verbrennungen viel unabhängiger von kleinen Unregelmäßigkeiten in der Verdampfung der zu verbrennenden Substanz, was besonders bei flüchtigeren Stoffen ins Gewicht fiel. Bei wenig flüchtigen oder unter allmählicher Zersetzung sich verflüchtigenden Stoffen war diese Verengung des Rohres entbehrlich, und wir erhielten gute Resultate auch im unverengten Rohr, wobei dann dieselbe Menge Palladiumasbest etwa 6 cm des Rohres einnahm. In Hinsicht einer allgemeinen Verwendbarkeit des Verbrennungsrohres ist die beschriebene Einengung jedoch durchaus zweckentsprechend.

In *db* (25 cm lang) befand sich das Porzellanschiffchen mit der zu verbrennenden Substanz. Das Röhrchen *e*, welches in den durchbohrten Gummistopfen eingesetzt war, stand in Verbindung mit einem Sauerstoffgasometer, aus welchem der Sauerstoff je eine Wulffsche Flasche mit Natronlauge und konzentrierter Schwefelsäure, ferner ein Natronkalkrohr und Chlorcalciumrohr, bevor er ins Rohr *e* eintrat, passierte. Das durch den Gummistopfen bei *a* führende Röhrchen *f* stand in unmittelbarer Verbindung mit den zu wägenden Absorptionsapparaten für Wasser und Kohlensäure. Der Teil *cd* lag in einer zur Schonung des Glases mit Asbestpapier ausgelegten Eisenrinne und wurde mit einem das Glas nicht berührenden, gewölbten Eisendach überdeckt. Ebensolche Eisenrinne und Eisendach wurden für den Teil *db* bereit gehalten. Der Teil *cd* wurde stets mit Hilfe eines Teclu-Schlitzbrenners (mit 10 cm langem Schlitz), welcher in einer Entfernung von 4—5 cm unter der Eisenrinne stand und dieselbe bei beginnender Rotglut hielt, erhitzt. Im übrigen erfolgte die Aufstellung der Verbrennungsröhre in der von M. Dennstedt angegebenen Weise.

Vor Beginn einer Verbrennung wurde der Teil *cd* des Rohres und bei untergelegter Eisenrinne auch *db* mäßig erhitzt und durch das Rohr trockner reiner Sauerstoff durchgeleitet oder ebensolche Luft mit dem Aspirator 10 Minuten lang hindurchgesogen. Unterdessen wurden die mit reinem Sauerstoff gefüllten Absorptionsapparate gewogen. Nach Wiederabkühlung des Rohres wurde in *db*, nach kurzem Lüften des Korkes bei *b*, das Schiffchen mit der abgewogenen Substanz hineingeschoben, bei *f* die Absorptionsapparate angeschlossen, ein Sauerstoffstrom von 10—15 Blasen pro 5 Sekunden in den Wulffschen Flaschen[1]) in Gang gesetzt und die Kontaktsubstanz in *cd* in der angegebenen Weise erhitzt. Das Erwärmen des Rohrteiles *db* mit dem Schiffchen richtet sich natürlich nach der Natur der zu verbrennenden Substanz. Handelt es sich um wenig flüchtige oder

---

[1]) Rohrweite an den Wulffschen Flaschen = 4 mm.

unter Zersetzung sich allmählich verflüchtigende Stoffe, so wird das Schiffchen vor allem näher an die Kontaktsubstanz geschoben, die Eisenrinne unter *d b* gelassen und die Erhitzung dieses Rohrteiles in der von M. Dennstedt beschriebenen Weise[1]), unweit von *b* beginnend und langsam vorwärtsschreitend, zuletzt unter eventuellem Auflegen des Eisendaches und starkem Erhitzen der ganzen Eisenrinne, bis alles verflüchtigt ist, bewerkstelligt. Bei leicht flüchtigen (festen) Substanzen wird das Schiffchen weiter von der Kontaktsubstanz aufgestellt und das Rohr ohne die Eisenrinne mit einer kleinen, das Verbrennungsrohr nicht berührenden Flamme unter allmählichem Vorrücken erhitzt. Dabei ist noch darauf zu achten, daß zwischen dem Schiffchen und *d* keine Kondensationen stattfinden; letzteres wird leicht erreicht, wenn dieser Teil des Verbrennungsrohres durch ein kleines, das Rohr auch nicht berührendes Flämmchen heiß gehalten wird. Ein bequemes Verfolgen und Regeln der Verdampfungs-Geschwindigkeit bei leichtflüchtigen Stoffen wurde in der Weise erreicht, daß im Rohr zwischen Schiffchen und *d*, etwa 2 cm vom Schiffchen entfernt, ein erbsengroßes Stückchen Palladiumasbest (»Asbestlöckchen«) gelegt wurde. Bei langsamer und gleichmäßiger Verdampfung der Substanz im Schiffchen zeigte dieses »Asbestlöckchen« ganz schwaches Glühen, leuchtete aber jedesmal mehr oder weniger hell auf bei zu raschem Verdampfen. Ein gesondertes Erhitzen dieses Löckchens war nicht erforderlich. Nach dem Verschwinden der Substanz resp. der Kohle im Schiffchen ist noch 5 Minuten mit dem Durchleiten des Sauerstoffs fortzufahren, um die vom Palladium möglicherweise zurückgehaltene Kohle zu verbrennen. Endlich läßt man unter langsamem Abkühlen des Rohres noch etwa 5—10 Minuten Sauerstoff durchstreichen, um die Reste von Kohlensäure und Wasser in die Absorptionsapparate zu schaffen[2]). Die Verbrennung ist beendet, und die Vorrichtung ist zu einer neuen Verbrennung, ohne erneutes Vortrocknen, bereit.

In bezug auf das zu verwendende Porzellanschiffchen für die zu verbrennende Substanz ist zu bemerken, daß sich im Interesse einer langsamen Verbrennung resp. Vergasung am besten ein langes, schmales Schiffchen eignet. Bei unseren Versuchen kam ein 12.5 cm langes und 7 mm breites Schiffchen bei allen Verbrennungen zur Ver-

[1]) Ztschr. für analyt. Chem. **41**, 529 u. ff. [1902].

[2]) Natürlich kann letzterer Sauerstoffstrom, wie auch derjenige zum Vortrocknen des Rohres, durch reine trockne Luft ersetzt werden, und kommen dann die Absorptionsapparate mit Luft gefüllt zur Wägung.

wendung. Bei Substanzen, welche vor der Verdampfung schmelzen, muß dafür Sorge getragen werden, daß die geschmolzene Masse sich nicht wegen etwaiger geneigter Lage des Verbrennungsrohres an einem Ende des Schiffchens mehr ansammle, sondern im Schiffchen gleichmäßig verteilt bleibe, was ja nicht schwer zu erreichen ist; ferner wird die geschmolzene Substanz leicht von der Flamme weiter getrieben, man muß daher besonders vorsichtig zu Werke gehen. Gute Dienste dürften in diesen Fällen die von E. Murmann empfohlenen Schiffchen mit Querwänden [1]) leisten, besonders auch noch bei leicht verpuffenden Substanzen. Wir hatten vorläufig solche Schiffchen nicht zur Hand [2]).

Beleganalysen.

Wasserfreie Oxalsäure. Verbrennung im Rohr ohne Verengung. Dauer der Verbrennung 25—30 Minuten.

			% C	% H
Berechnet für $C_2H_2O_4$			26.66	2.24
Gefunden	in	0.1849 g	26.58	2.30
»	»	0.2256 »	26.68	2.22
»	»	0.1719 »	26.64	2.30
»	»	0.2301 »	26.66	2.28.

Rohrzucker. Verbrennung wie bei Oxalsäure. Verbrennungsdauer 30 Minuten.

			% C	% H
Berechnet für $C_{12}H_{22}O_{11}$			42.08	6.48
Gefunden	in	0.1991 g	42.14	6.40
»	»	0.1809 »	42.09	6.51
»	»	0.1812 »	42.00	6.47
»	»	0.1992 »	42.09	6.47.

Naphthalin. Schmp. 80°. Es wurden 2 Reihen von Verbrennungen ausgeführt: 1. im Rohr ohne Verengung, mit 6 cm langer Palladiumasbestschicht und 2. im Rohr mit Verengung, mit 15 cm langer Palladiumasbestschicht. Die Verdampfung erfolgte ohne Eisenrinne unter *d b* (Fig. 1), bei vorgelegtem »Asbestlöckchen«. Verbrennungsdauer im zweiten Fall 40 Minuten.

---

[1]) Ztschr. für analyt. Chem. **36,** 380 [1897].

[2]) Eine gelegentlich versuchte Verbrennung von Naphthalin unter Verteilung der Substanz auf mehrere kleine Schiffchen ermöglichte eine bequeme, langsame Verdampfung, doch erforderte natürlich dann die ganze Verbrennung, weil jedes Schiffchen besonders bis zum Schmelzen des Naphthalins vorgewärmt werden mußte, viel mehr Zeit als sonst.

Berechnet für $C_{10}H_8$ 93.71 % C und 6.29 % H.

	1.	% C	% H	2.	% C	% H
Gefunden in				0.1502 g	93.68	6.42
» »	0.1415 g	93.71	6.32	0.1669 »	93.59	6.33
» »	0.1495 »	93.64	6.38	0.1490 »	93.70	6.35
» »	0.1699 »	93.38	6.33	0.1461 »	93.73	6.33
» »	0.1660 »	93.62	6.33	0.1489 »	93.74	6.38
» »	0.1593 »	93.48	6.31	0.1583 »	93.69	6.38
	Mittelwert	93.56	6.34	Mittelwert	93.69	6.36.
Mittlere Abweichung vom Mittelwert ohne Rücksicht auf das Vorzeichen:		0.11	0.22		0.04	0.03.

Wie aus der mittleren Abweichung vom Mittelwert bei C ersichtlich, haben im zweiten Fall, also bei Verwendung eines Rohres mit Verengung, geringe Unregelmäßigkeiten in der Verdampfung bezw. kleine Verpuffungen einen etwa 3-mal geringeren Einfluß auf das Resultat der Analyse als bei Verwendung einer unausgezogenen Röhre. Der beständige kleine Mehrbetrag an H rührt offenbar von aus den Gummischläuchen und -korken stammendem Wasser, worauf M. Dennstedt schon aufmerksam gemacht hat[1]). Bei unseren Analysen war für besondere Trocknung der Gummikorken nicht gesorgt worden.

Stickstoffhaltige Substanzen.

Damit die geringen Mengen von Stickoxyden, welche sich beim Verbrennen von stickstoffhaltigen Substanzen mit Palladiumasbest bilden, in der schon erprobten Weise durch Bleihyperoxyd[2]) zurückgehalten werden, wurde ein Verbrennungsrohr verwandt, dessen vorderer, vor der Asbestschicht liegender Teil *ac* (Fig. 1) 25 cm lang war. Das Bleihyperoxyd wurde, auf zwei kleine Schiffchen verteilt, in diesem Rohrteil untergebracht. Letzterer Rohrteil lag ebenfalls in einer mit Asbestpapier gefütterten Eisenrinne und wurde von einem Eisendach überdeckt; die Temperatur des Rohres wurde zwischen 200° und 300° gehalten[3]). Vor der Verbrennung mußte jetzt das Rohr jedesmal getrocknet werden, wobei der die Schiffchen mit Bleihyperoxyd enthaltende Teil auf etwa 200° erhitzt werden mußte, da erst dann das Bleihyperoxyd seine Feuchtigkeit vollständig verlor. Die ganze Verbrennung wurde wie schon beschrieben geleitet.

---

[1]) Ztschr. für analyt. Chem. **41**, 528 [1902]. — Chem. Zentralblatt **1904**, I, 690.

[2]) M. Dennstedt u. F. Hassler, Ztschr. für analyt. Chem. **42**, 417 [1903].

[3]) Die zu diesem Zweck erforderliche Flammengröße und Entfernung wurde durch einen blinden Versuch, bei welchem durch den Kork bei *a* ein Thermometer eingeführt worden war, festgestellt.

Beleganalysen.

Benzamid. Rohr ohne Verengung. Verbrennungsdauer ca. 40 Minuten.

	% C	% H
Berechnet für $C_6H_5.CO.NH_2$	69.37	5.83
Gefunden in 0.1341 g	69.33	6.08
» » 0.1184 »	69.29	6.08
» » 0.1400 »	69.31	5.96
» » 0.1392 »	69.30	5.94
» » 0.1496 »	69.42	6.10
» » 0.1377 »	69.34	6.07
» » 0.1775 »	69.22	5.86
» » 0.1526 »	69.31	5.99.

Oxamäthan. Rohr ohne Verengung. Verbrennungsdauer ca. 50 Minuten.

	% C	% H
Berechnet für $CO(NH_2).CO.OC_2H_5$	40.99	6.03
Gefunden in 0.1925 g	40.97	6.15
» » 0.1558 »	40.95	6.08
» » 0.1689 »	40.96	6.15.

Schwefelhaltige Substanzen.

Die Einrichtung des Verbrennungsrohres war ebenso, wie sie oben für die Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen beschrieben ist. Gearbeitet wurde im Rohr mit Verengung. Zur Absorption der Schwefel- und schwefligen Säure wurde chemisch reines Bleihyperoxyd, welches auf 2—3 kleine Porzellanschiffchen verteilt wurde, verwandt. Das erste Schiffchen wurde möglichst nahe an die Kontaktsubstanz herangeschoben, bis auf etwa 3 cm von *c* (Fig. 1). Die Schiffchen wurden bei einer Temperatur von 300—350° gehalten. Auch hier war ein jedesmaliges Trocknen des Rohres wegen des Bleihyperoxydes in der angegebenen Weise erforderlich. Nach beendeter Verbrennung wurde das Bleihyperoxyd der Porzellanschiffchen ca. 2 Stunden mit 5-prozentiger Natriumcarbonatlösung in der Schüttelmaschine geschüttelt und die Schwefelsäure im aliquoten Teil der Lösung (⁴/₅ der ganzen Lösung) mit Bariumchlorid gefällt[1]). Nach dem Glühen wurde das Bariumsulfat wiederholt mit verdünnter Salzsäure, bis das Gewicht desselben nicht mehr abnahm, ausgewaschen.

Beleganalysen.

Bariumdithionat, $BaS_2O_6 + 2H_2O$, wurde umkrystallisiert und durch Glühen und Wägen des zurückbleibenden Bariumsulfats geprüft.

---

[1]) Vergl. M. Dennstedt, Ztschr. für analyt. Chem. **41**, 535 [1902].

$BaS_2O_6 + 2H_2O$ gibt laut Rechnung		19.20 % SO_2	= 9.61 %	S,	Diff.
Erhalten aus	0.2735 g $BaS_2O_6 + 2H_2O$	19.28 »	»	= 9.65 »	»	+0.04
»	» 0.2601 » »	»	18.98 »	»	= 9.50 »	»	−0.11
»	» 0.2588 » »	»	19.06 »	»	= 9.54 »	»	−0.07.

Sulfocarbanilid.

Berechnet für $CS(NH.C_6H_5)_2$	14.05 %	S,	Diff.
Gefunden in 0.1576 g	13.96 »	»	−0.09
» » 0.1678 »	14.04 »	»	−0.01
» » 0.1696 »	14.04 »	»	−0.01.

Versuche, in Substanzen, welche gleichzeitig N und S enthalten, neben dem S zugleich auch C und H zu bestimmen, sind vorläufig daran gescheitert, daß hierbei wohl die Schwefelsäure, nicht aber die Stickoxyde, welche daher in die Absorptionsapparate gelangten, vom Bleihyperoxyd festgehalten wurden.

Dorpat, Chem. Universitätslaboratorium, im Juni 1907.

449. Julius Schmidt und Richard Schall: Über Dihydrocarbazol.

(Eingegangen am 4. Juli 1907.)

Hydrierungsprodukte des Carbazols gewinnen neuerdings mehr Interesse, da das Carbazol in der Pyrrolgruppe als das Analogon des Phenanthrens zu betrachten ist und der hydrierte Pyrrolkern in verschiedenen wichtigen Alkaloiden nachgewiesen worden ist.

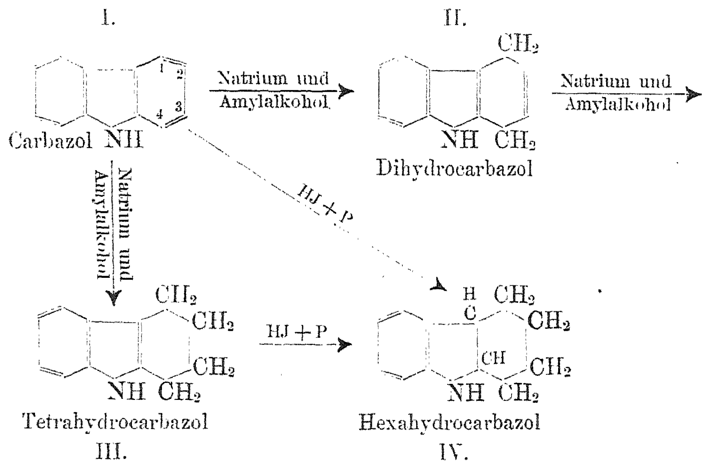
Von den Hydroderivaten des Carbazols ist bisher ein Tetrahydrocarbazol (III) und ein Hexahydrocarbazol (IV) zuerst von Graebe und Glaser[1]) beschrieben worden. Mit dem Tetrahydrocarbazol hat sich dann weiter Zanetti[2]) beschäftigt.

Die Reduktion des Carbazols mit Natrium und siedendem Amylalkohol lieferte uns außer dem von Zanetti (loc. cit.) auf dem gleichen Wege bereits hergestellten Tetrahydrocarbazol noch das bisher unbekannt gebliebene Dihydrocarbazol von der Formel II.

Somit sind nunmehr die Hydrierungsprodukte des Carbazols bis zum Hexahydrocarbazol lückenlos bekannt, und man kann das Ergeb-

[1]) Graebe und Glaser, Ann. d. Chem. **163**, 352 [1872].
[2]) Zanetti, diese Berichte **26**, 2006 [1893]; **27**, Ref. 798 [1894].

nis der bisherigen Hydrierungsversuche durch das folgende Schema veranschaulichen:



Wir haben das Dihydrocarbazol einem näheren Studium unterzogen und insbesondere Derivate hergestellt, welche dessen Unterscheidung vom Carbazol mit Sicherheit gestatten. Das Dihydrocarbazol ist nämlich dem Carbazol im Aussehen und in den physikalischen Konstanten — Schmelz-, Siedepunkt usw. — recht ähnlich, und man kann aus dieser Ähnlichkeit, die sich auch auf das chemische Verhalten erstreckt, mit Sicherheit schließen, daß die beiden Wasserstoffatome nicht in den Pyrrolkern, sondern in einen Benzolkern des Carbazols eingetreten sind. Wäre nämlich das erstere der Fall, so würde das Dihydrocarbazol zum Carbazol im gleichen Verhältnis stehen, wie das Pyrrolin zum Pyrrol; dies trifft aber keineswegs zu. Im Gegenteil zeigt das Dihydrocarbazol ebensowenig ausgeprägte basische Eigenschaften wie das Carbazol selbst. Außerdem stimmen auch die übrigen Eigenschaften des Dihydrocarbazols sehr wohl damit überein, daß die beiden Wasserstoffatome in einen der beiden Benzolkerne eingetreten sind, daß es also zum Carbazol im gleichen Verhältnis steht, wie das Dihydrobenzol zum Benzol. Berücksichtigt man ferner die Thielesche Theorie über konjugierte Systeme von Restvalenzen, so ist anzunehmen, daß an dem System konjugierter Doppelbindungen 1, 2, 3, 4 (s. Formel I) die Addition der Wasserstoffatome an den Enden 1 und 4 erfolgt, so daß man für das Dihydrocarbazol zur Formel II gelangt.

Daß das Dihydrocarbazol leicht unter Abspaltung von Wasserstoff in Carbazol zurückverwandelt wird, steht mit dieser Formel II

in bestem Einklang, da man ja in den letzten Jahren wiederholt nachgewiesen hat, daß dihydrierte aromatische Systeme sich mit großer Leichtigkeit in die echt aromatischen zurückverwandeln.

Zur sicheren *Unterscheidung des Dihydrocarbazols vom Carbazol* eignet sich besonders seine Nitrosoverbindung. Während das Nitrosodihydrocarbazol goldgelbe Nadeln bildet, die bei 72—73° unter lebhafter Zersetzung schmelzen, bei langsamem Erhitzen aber schon bei ca. 50° verändert werden, schmilzt das Nitrosoderivat des Carbazols bei 82°, und zersetzt sich noch nicht bei 100°.

Auch die Pikrate von Dihydrocarbazol und Carbazol zeigen deutliche Unterschiede. Dihydrocarbazolpikrat bildet braunrote Nadeln, welche, unter Erweichen von 165° an, bei 179—180° schmelzen. Carbazolpikrat krystallisiert in feurig-roten Nadeln und schmilzt bei 186—187°.

Von den vier Verbindungen, Carbazol, Dihydrocarbazol, Tetrahydrocarbazol und Hexahydrocarbazol, zeigen die drei ersten keine bemerkenswerten *physiologischen Wirkungen*. Das letztere dagegen besitzt schwach anästhesierende Eigenschaften.

Darstellung und Eigenschaften des Dihydrocarbazols.

25 g Carbazol werden in einem 2-Literkolben, der mit einem langen, weiten Rückflußkühler verbunden ist, in 1 l Amylalkohol vom Sdp. 128—132° gelöst[1]), und zum Sieden erhitzt. In die siedende Lösung trägt man allmählig 30 g Natrium ein, so, daß etwa 2—3 Stunden dafür erforderlich sind.

Die noch heiße amylalkoholische Lösung wird in 2 l kalten Wassers eingegossen, und das Flüssigkeitsgemisch unter zeitweiligem Durchrühren 10—12 Stunden stehen gelassen, so daß vollständige Zersetzung des Natriumamylates stattfindet. Die Flüssigkeitsschichten werden getrennt, und die Krystalle, die sich aus der amylalkoholischen Lösung ausgeschieden haben, abfiltriert. Sie bestehen vorwiegend aus Carbazol und können bei einem neuen Reduktionsversuch wieder Verwendung finden.

Das amylalkoholische Filtrat wird auf 200 ccm eingedampft; beim Erkalten scheiden sich 8—10 g ziemlich reines Dihydrocarbazol ab, welches bei ca. 220° schmilzt. Das Filtrat davon enthält neben Dihydrocarbazol noch Tetrahydrocarbazol und andere Nebenprodukte, so daß sich seine Aufarbeitung nicht lohnt.

Es ist notwendig, die eben geschilderten Versuchsbedingungen genau einzuhalten, da man sonst als Reaktionsprodukte Gemische von

---

[1]) Es ist unbedingt nötig, daß man Amylalkohol von dem angegebenen Siedepunkt verwendet. Wird ein Präparat von wesentlich niedrigerem Siedepunkt verarbeitet, so bleibt die Hauptmenge des Carbazols unangegriffen. Benützt man hingegen Amylalkohol von höherem Siedepunkt, so geht die Hydrierung weiter und es resultiert vorwiegend Tetrahydrocarbazol.

Carbazol, Di- und Tetrahydrocarbazol erhält, die kaum zu entwirren sind.

Zur Reinigung krystallisiert man das so erhaltene Produkt wiederholt aus Toluol um, bis der Schmp. bei 228—229° konstannt bleibt. Man erhält so glänzend-weiße Blättchen, die allerdings, wie die Analyse zeigt, nicht frei von Carbazol sind. Es ist aber nicht möglich diese letzten Mengen zu entfernen, da der Schmelzpunkt des Präparates, wie erwähnt, bei 228° konstant bleibt, während der des reinsten Carbazols bei 245—246° liegt. Es besteht die Vermutung, daß das Dihydrocarbazol mit dem Carbazol Mischkrystalle bildet. Zu den unten angeführten Analysen wurde ein Präparat benützt, das wiederholt aus Toluol umkrystallisiert war, und bei 228° schmolz.

0.2508 g Sbst.: 0.7854 g CO_2, 0.1334 g H_2O. — 0.2453 g Sbst.: 0.7678 g CO_2, 0.1303 g H_2O.

Carbazol = $C_{12}H_9N$.	Ber. C	86.22,	H 5.38,	N 8.40.
Dihydrocarbazol = $C_{12}H_{11}N$.	» »	85.16,	» 6.56,	» 8.28.
Mischkrystalle aus beiden = $C_{12}H_9N.C_{12}H_{11}N$.	» »	85.66,	» 6.01,	» 8.33.
	Gef. »	85.41,	» 5.96.	
	» »	85.36,	» 5.96.	

Bei der Dampfdichtebestimmung nach Victor Meyer verdrängten 0.2342 g Sbst. bei 20° und 736.64 mm 38 ccm Luft.

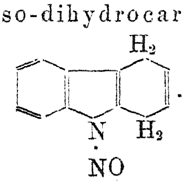
$C_{12}H_{11}N$. Ber. Mol.-Gew. 167. Gef. Mol.-Gew. 159.8.

Das Dihydrocarbazol bildet, wie erwähnt im reinen Zustand weiße Blättchen vom Schmp. 229° und vom Sdp. 337—338° unkorr.

Die physikalischen Konstanten liegen also ziemlich nahe bei denen des Carbazols, was nicht überrascht, wenn man die Konstanten anderer cyclischer Verbindungen mit denen ihrer Dihydroderivate vergleicht. Auch in den sonstigen Eigenschaften, also in der Löslichkeit etc. zeigt das Dihydrocarbazol große Ähnlichkeit mit dem Carbazol. Wie dieses ist es so schwach basisch, daß seine Salze auch die mit starken Mineralsäuren in wäßriger Lösung vollständig dissoziieren.

Am besten geeignet zur Unterscheidung beider Verbindungen sind deren Nitrosoderivate.

Nitroso-dihydrocarbazol,



Die Darstellung dieser Verbindung geschieht in ähnlicher Weise wie diejenige des Nitrosocarbazols durch Gräbe.

1.5 g Dihydrocarbazol werden in einem Gemisch von 30 ccm Äther und 30 ccm 30-prozentiger Essigsäure suspendiert, und im Scheidetrichter unter

Kühlung mit fließendem Wasser und häufigem Umschütteln allmählich mit 5 g festem Natriumnitrit versetzt. Nachdem die ganze Nitritmenge eingetragen ist, liegen zwei klare Flüssigkeitsschichten vor. Man trennt die tiefgelbe Ätherschicht von der Essigsäure, und wäscht die ätherische Lösung mit Natriumbicarbonat, bis alle Essigsäure neutralisiert ist. Nach dem Trocknen der Ätherlösung über Chlorcalcium wird der Äther bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum weggedampft.

Es hinterbleibt eine goldgelbe Krystallmasse, die wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht umkrystallisiert werden kann. Zur Reinigung wird sie in wenig kaltem Alkohol gelöst und die filtrierte Lösung wieder mit Wasser gefällt.

Man erhält so das Nitrosoderivat in mikroskopisch kleinen, verfilzten, goldgelben Nadeln, welche beim Erhitzen von 65° an erweichen und dann unter lebhafter Zersetzung bei 72—73° schmelzen.

0.2000 g Sbst.: 0.5399 g CO_2, 0.0853 g H_2O. — 0.2961 g Sbst.: 38.5 ccm N (18°, 730 mm).

$C_{12}H_{10}N_2O$. Ber. C 72.70, H 5.10, N 14.14.
Gef. » 72.90, » 4.78, » 14.35.

Das Nitrosodihydrocarbazol unterscheidet sich vom Nitrosocarbazol nicht nur durch seinen um 10° niedrigeren Schmelzpunkt, sondern vor allem dadurch, daß es viel leichter zersetzlich ist, wie dieses. Während man das Nitrosocarbazol mit Wasser kochen kann, ohne daß es merkliche Zersetzung erleidet, und gut durch Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol reinigen kann, zersetzt sich das Nitrosodihydrocarbazol schon beim Erwärmen mit Alkohol auf ca. 50° unter lebhafter Gasentwicklung und Rückbildung von Carbazol. Es zeigt sich eben hier die ausgesprochene Neigung partiell hydrierter aromatischer Systeme, in die echt aromatischen überzugehen.

Ein Acetylderivat des Dihydrocarbazols konnte nicht erhalten werden, denn unter gelinden Bedingungen tritt beim Behandeln des Dihydrocarbazols mit Essigsäureanhydrid eine Acetylierung überhaupt nicht ein, und beim Erhitzen des Dihydrocarbazols mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler oder im geschlossenen Rohr wird es schon wieder dehydriert, so daß man als Reaktionsprodukt das bereits bekannte Acetylderivat des Carbazols vom Schmp. 69° erhält.

Auch ein Benzoylderivat des Dihydrocarbazols konnte nicht erhalten werden, weder nach der Methode von Schotten-Baumann, noch nach der von Claisen durch Erhitzen des Dihydrocarbazols in ätherischer Lösung mit der äquivalenten Menge Benzoylchlorid und Kaliumcarbonat.

Pikrat des Dihydrocarbazols, $C_{12}H_{11}N, C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

Es wurde hergestellt durch Vermischen der heiß gesättigten Lösungen von 1 g Dihydrocarbazol mit 1 g Pikrinsäure in absolutem, sorgfältig von Wasser befreitem Benzol. Da das Salz leicht dissoziiert,

ist es nicht möglich, es in alkoholischer oder in feuchter, benzolischer Lösung frei von Pikrinsäure zu erhalten.

Beim Erkalten der heißen Benzollösung scheidet sich das Dihydrocarbazolpikrat in braunroten Nadeln aus; es wird abfiltriert, mit absolutem Benzol gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die so erhaltenen braunroten Krystalle schmelzen, unter Erweichen von 165° ab, bei 179—180°.

0.2333 g Sbst.: 0.4694 g CO_2, 0.0802 g H_2O.

$C_{18}H_{14}N_4O_7$. Ber. C 54.27, H 3.55.

Gef. » 54.87, » 3.85.

Das unter genau gleichen Bedingungen aus reinstem Carbazol hergestellte Pikrat krystallisiert in feurig roten Nadeln, welche scharf bei 186—187° schmelzen. Die beiden Pikrate sind in ihrer Farbe so deutlich verschieden — dunkelbraunrot und zinnoberrot —, daß man sie schon auf Grund ihres Aussehens von einander unterscheiden kann.

Reduktion des Dihydrocarbazols zu Tetrahydro- und Hexahydrocarbazol.

Daß das Dihydrocarbazol leicht zu Tetrahydrocarbazol reduziert wird, geht schon daraus hervor, daß bei der Darstellung von Dihydrocarbazol nur eine bestimmte Natriummenge angewandt werden darf. Geht man über dieses Maß hinaus, so resultiert nur Tetra- und kein Dihydrocarbazol. Die Reduktion des Dihydrocarbazols zu Hexahydrocarbazol vollzieht sich leichter, wie diejenige des Carbazols zu Hexahydrocarbazol. Während man, um letzteres zu erhalten, das Carbazol mit Jodwasserstoff und Phosphor auf mindestens 200° erhitzen muß, genügt es, das Dihydrocarbazol unter sonst gleichen Bedingungen auf 150—160° zu erhitzen.

Stuttgart. Laboratorium für allgemeine Chemie an der Kgl. Technischen Hochschule.

---

450. Franz Sachs und Wladimir Brunetti: Über einige neue Derivate des 2.4-Dinitrobenzaldehyds.

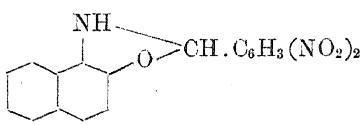
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. Juli 1907.)

Die mittels des *o, p*-Dinitrobenzaldehyds erhältlichen Benzylidenderivate aromatischer Amine zeichnen sich durch gutes Krystallisationsvermögen und Schwerlöslichkeit aus. Wir haben deshalb diesen Aldehyd dazu benutzt, weitere charakteristische Derivate der Amino-

naphthole darzustellen, die den einen von uns besonders interessierten. (Vergl. diese Berichte **39**, 3024 [1906]).

Die Dinitrobenzalamino-naphthole bildeten sich stets leicht beim Zusammengeben der Komponenten in essigsaurer Lösung. In ihren chemischen Eigenschaften waren sie einander sehr ähnlich, während die physikalischen Daten genügend von einander verschieden waren, um eine deutliche Unterscheidung zu ermöglichen. Nur das Derivat aus 1.2-Aminonaphthol unterschied sich auch sonst von den anderen; so war es gegen Säuren sehr beständig, gab im Gegensatz zu den übrigen keine Färbung mit alkoholischem Alkali, war in verdünnten Alkalien unlöslich etc. Aus diesem Grunde glauben wir, daß ihm eine abweichende Konstitution zukommt; wir halten es für wahrscheinlich, daß in ihm ein fünfgliedriges Ringsystem enthalten ist, und daß seine Formel demnach die folgende ist:



Da auch die beiden Kondensationsprodukte aus Dinitrobenzaldehyd und den Naphthylaminen noch nicht ausführlich beschrieben waren (von dem einen haben Friedländer und Cohn [1]) nur den Schmelzpunkt angegeben), haben wir sie zur Ergänzung ebenfalls dargestellt.

1) 2.4-Dinitrobenzyliden-α-Naphthylamin, $C_6H_3(NO_2)_2.CH:N.C_{10}H_7$.

α

1.40 g fein gepulverter 2.4-Dinitrobenzaldehyd wurde in 10 ccm Eisessig kalt gelöst und einer kalten Lösung von 1 g α-Naphthylamin in 5 ccm 50-prozentiger Essigsäure zugesetzt. Das Ganze erstarrte sofort zu einer orange gefärbten Masse. Um die Fällung zu vervollständigen, wurde noch etwas 25-prozentige Essigsäure zugegeben. Ausbeute 2.10 g = 95 %.

Die Substanz ist gut löslich (beim Erwärmen) in Benzol und Chloroform. In Äthyl-, Methylalkohol, Äther und Petroläther ist sie schwer löslich. In Wasser unlöslich. 1 g Substanz löst sich in 35 ccm Eisessig mit roter Farbe und krystallisiert daraus beim Erkalten in feinen, orange gefärbten, monoklinen Prismen, die in Büscheln angeordnet sind. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Substanz bei 201—203°. Von 180° an beginnt Rotfärbung.

Die Substanz verbrennt ziemlich schwer und wurde, wie auch die nächstfolgenden, beim Verbrennen mit Kupferoxyd-Pulver vermischt.

0.1238 g Sbst.: 0.2900 g CO_2, 0.0408 g H_2O. — 0.1708 g Sbst.: 19.6 ccm N (16.5°, 756 mm).

---

[1]) Wiener Monatsh. **23**, 553.

$C_{17}H_{11}O_4N_3$. Ber. C 63.55, H 3.42, N 13.08.
Gef. » 63.73, » 3.64, » 13.21.

2) 2.4-Dinitrobenzyliden-β-Naphthylamin,

$C_6H_3(NO_2)_2.CH:N.C_{10}H_7$.
β

Die Substanz wurde wie die vorige erhalten; sie ist gut löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig. Etwas löslich in Äthyl-, Methylalkohol; sehr wenig in Äther und Petroläther. In Wasser unlöslich.

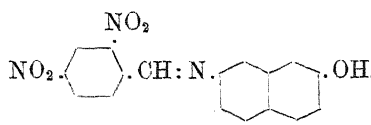
Die Eisessig-Lösung ist orange gefärbt. 1 g Substanz ist beim Erwärmen in 40 ccm Eisessig löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten flockig aus. Die Flocken bestehen aus mikroskopisch kleinen, gelben, sehr spitzen Nädelchen. Schmp. 197—199° (unkorr.).

In völlig trocknem (auch unreinem) Zustande besitzt die Substanz stark elektrische Eigenschaften.

0.0978 g Sbst.: 0.2282 g CO_2, 0.0314 g H_2O. — 0.0570 g Sbst.: 6.5 ccm N (16°, 756 mm).

$C_{17}H_{11}O_4N_3$. Ber. C 63.55, H 3.42, N 13.08.
Gef. » 63.68, » 3.56, » 13.15.

3) 2.4-Dinitrobenzyliden-7.2-aminonaphthol,



Beim Zusammengeben der essigsauren Lösungen von 1.3 g Dinitrobenzaldehyd und 1 g 2.7-Aminonaphthol schied sich sofort ein amorpher, rotbrauner Niederschlag ab. Ausbeute 1.67 g, aus der Mutterlauge ließen sich durch Wasserzusatz noch 0.35 g gewinnen. Beim Übergießen mit Aceton wird die Substanz krystallinisch (gelbe, spitze Nadeln). Sie ist löslich in kaltem Aceton und Eisessig, in der Wärme in Essigester, Alkohol, Äther, schwer löslich in Benzol, Chloroform und Petroläther, unlöslich in Wasser. Unter dem Einflusse des Lichtes verändert sich die Verbindung ebenso wie folgenden allmählich, sie wird dabei orangefarben und dann rotbraun. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rot, in alkoholischem Alkali dunkelrot. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Aceton zersetzte sich der Körper bei 189°.

0.1166 g Sbst.: 0.2558 g CO_2, 0.0362 g H_2O. — 0.1776 g Sbst.: 18.6 ccm N (16.5°, 751 mm).

$C_{17}H_{11}O_5N_3$. Ber. C 60.53, H 3.26, N 12.46.
Gef. » 60.60, » 3.49, » 12.22.

3a) 2.4-Dinitrobenzyliden-7.2-aminonaphtholmethyläther, $(NO_2)_2\,C_6H_3\,.\,CH\!:\!N\,.\,C_{10}H_6\,.\,O\,CH_3$.

Die vorige Verbindung wurde in Aceton gelöst (2 : 20), 5 ccm Dimethylsulfat hinzugegeben, dann die Hälfte des Acetons verdampft und in einer Kältemischung allmählich mit 5 ccm 10 *n*-Natronlauge versetzt. Nach dem Verdünnen mit 200 ccm Wasser wurde unter häufigem Umschütteln 2 Stunden stehen gelassen. Das in einer Ausbeute von 2.05 g erhaltene abgeschiedene Rohprodukt wurde in 200 ccm Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle gelöst und filtriert. Aus dem Filtrat schied sich ein ockerfarbener Niederschlag ab, dessen Menge nach dem Verdünnen mit 100 ccm Wasser noch zunahm. Löslich in warmem Aceton (1 : 12), Eisessig, Chloroform, schwerer in Alkohol, sehr wenig in Benzol, Äther und Petroläther. Die Substanz sintert bei 203.5° und schmilzt bei 206—207°:

0.0804 g Sbst.: 8.2 ccm N (17°, 748 mm).

$C_{18}H_{13}O_5N_3$. Ber. N 11.96. Gef. N 11.56.

4) 2.4-Dinitrobenzyliden-4.1-aminonaphthol, $(NO_2)_2\,C_6H_3\,.\,CH\!:\!\overset{4}{N}\,.\,C_{10}H_6\,.\,\overset{1}{O}H$.

Darstellung wie bei Verbindung 3. Löslich in warmem Eisessig (1 : 45), krystallisiert daraus in rotbraunen Nadeln, in Aceton, schwerer in Alkoholen, noch weniger in Benzol, Äther, Chloroform und Petroläther. Die Farbe der alkoholisch-alkalischen Lösung ist tief blau. Beim Erhitzen schmilzt die Substanz bei 216° unter Zersetzung.

0.1580 g Sbst.: 0.3524 g CO_2, 0.0508 g H_2O. — 0.1074 g Sbst.: 11.3 ccm N (17°, 770 mm).

$C_{17}H_{11}O_5N_3$. Ber. C 60.53, H 3.26, N 12.46.
Gef. » 60.68, » 3.57, » 11.32.

4a) Dinitrobenzyliden-4.1-aminonaphtholacetat, $(NO_2)_2\,C_6H_3\,.\,CH\!:\!N\,.\,C_{10}H_6\,.\,O\,.\,CO\,.\,CH_3$.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat erhalten. Gelbe, sechsseitige Prismen aus Essigester, Schmp. 210°, ohne Zersetzung. Gut löslich in Eisessig, Aceton und warmem Chloroform, schwerer in Alkoholen, Benzol, Äther und Petroläther.

0.1200 g Sbst.: 11.8 ccm (N 18°, 751 mm).

$C_{19}H_{13}O_6N_3$. Ber. N 11.08. Gef. N 11.16.

5) 2.4-Dinitrobenzyliden-3.2-aminonaphthol, $(NO_2)_2\,C_6H_3\,.\,CH\!:\!\overset{3}{N}\,.\,C_{10}H_6\,.\,\overset{2}{O}H$.

Entsteht bei der Darstellung in gelben, spitzen Nadeln in quantitativer Ausbeute. Leicht löslich in kaltem Pyridin, in der Wärme in Eisessig, Aceton, Benzol (1 : 80), Essigester (1 : 50). Farbe der Lö-

sung in alkoholischem Kali rotbraun. Die zweimal aus Essigester umkrystallisierte Substanz schmilzt bei 204° unter Zersetzung.

0.2334 g Sbst.: 0.5206 g CO_2, 0.0692 g H_2O. — 0.1951 g Sbst.: 21.8 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{17}H_{11}O_5N_3$. Ber. C 60.53, H 3.26, N 12.46.
Gef. » 60.68, » 3.29, » 12.62.

5a) Benzoylderivat, $(NO_2)_2C_6H_3.CH:N.C_{10}H_6.O.CO.C_6H_5$.

Durch Benzoylieren in Pyridinlösung gewonnen. Löslich in Essigester (1:45), Benzol (1:60), Eisessig, Chloroform, weniger in Alkoholen und Äther. Beim Erhitzen tritt von 185° an Verfärbung ein, bei 243° erfolgt Schmelzen unter lebhafter Zersetzung.

0.1630 g Sbst.: 14.2 ccm N (18°, 773 mm).

$C_{24}H_{15}O_6N_3$. Ber. N 9.5. Gef. N 9.9.

6) 2.4-Dinitrobenzyliden 5.2-aminonaphthol,

$$(NO_2)_2C_6H_3.CH:\overset{5}{N}.C_{10}H_6.\overset{2}{O}H.$$

Ausbeute quantitativ. Löslich in der Wärme in 15 Teilen Essigester, scheidet sich daraus in orangegefärbten bis 2 mm langen Nadeln aus, aus Nitrobenzol erhält man sechsseitige Prismen, sehr schön krystallisiert die Substanz auch aus Pyridin beim Verdunsten. Sie löst sich ferner in Aceton, Eisessig und schwerer auch in Alkoholen. Schmp. 201° unter lebhafter Zersetzung. Die alkalisch-alkoholische Lösung ist dunkelrot.

0.1834 g Sbst.: 19.6 ccm N (17°, 765 mm).

$C_{17}H_{11}O_5N_3$. Ber. N 12.46. Gef. 12.41.

7) 2.4-Dinitrobenzyliden-5.1-aminonaphthol.

$$(NO_2)_2C_6H_3.CH:\overset{5}{N}.C_{10}H_6.\overset{1}{O}H.$$

Auch hier wurde die berechnete Menge der Substanz erhalten. Sie ist in Essigester im Verhältnis 1:25 löslich und scheidet sich aus ihm beim Erkalten in tafelförmigen Krystallen aus, die bei 219° zu einer schwarzen Flüssigkeit zusammenfließen. Lösung in alkoholischem Alkali dunkelviolett, in den übrigen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Eisessig, Aceton, orangerot.

8) 2.4-Dinitrobenzaldehyd und 1.2-Aminonaphthol.
(Formel s. S. 3231).

Die Darstellung dieser Substanz ist die gleiche, wie die der anderen, sie wird ebenfalls in theoretischer Ausbeute erhalten. Zum Unterschied von den bisher besprochenen zeigt sie in alkoholischer Lösung bei Zugabe von Alkali keine Farbenänderung, ferner ist sie

gegen heiße Mineralsäure viel beständiger als die vorangehenden Derivate, endlich schmilzt sie ohne Zersetzung bei 201—202°, während bei den anderen Verbindungen stets lebhaftes Schäumen und Schwärzung zu beobachten war. Löslich mit hellgelber Farbe in Pyridin, Aceton, Essigester, in der Wärme in Eisessig, Benzol, schwerer in den übrigen Lösungsmitteln, außer Wasser.

0.1870 g Sbst.: 20.0 ccm N (17.5°, 766 mm).

$C_{17}H_{11}O_5N_3$. Ber. N 12.46. Gef. N 12.42.

9) 2.4-Dinitrobenzyliden-8.2-aminonaphthol,

$$(NO_2)_2C_6H_3.CH:\overset{8}{N}.C_{10}H_6.\overset{2}{O}H.$$

Ausbeute quantitativ, leicht löslich in Pyridin mit dunkelroter Farbe, in Essigester (1 : 14) orangerot, Benzol (1 : 25), Äthylalkohol (1 : 50), Toluol, schwerer in Äther (1 : 180). Die rotorangefarbenen Krystalle schmelzen bei 216° unter Verkohlung. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von wenig Alkali rein violett.

0.1338 g Sbst.: 14.0 ccm N (19°, 775 mm).

$C_{17}H_{11}O_5N_3$. Ber. N 12.46. Gef. N 12.21.

Die aus der Benzollösung gewonnenen rotgelben Nädelchen enthalten 1 Mol. Krystallbenzol, das sie nicht im Vakuum, sondern erst bei 105° abgeben, wobei die Farbe der Krystalle merklich heller wird.

0.2034 g Sbst.: 0.5004 g CO_2, 0.0768 g H_2O. — 0.1312 g Sbst. verloren 0.0244 g C_6H_6.

$C_{17}H_{11}O_5N_3 + C_6H_6$. Ber. C 66.55, H 4.09, C_6H_6 18.78.
Gef. » 67.08, » 4.19, » 18.57.

---

451. Hermann Leuchs und Wilhelm Manasse: Über die Isomerie der Carbäthoxyl-glycyl-glycinester.

[Mitteilung aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. Juli 1907.)

Zwei Tatsachen sind es, durch welche der Carbäthoxylglycylglycinester und die davon genetisch sich ableitenden Verbindungen bemerkenswert erscheinen. Erstens das Auftreten des genannten Esters in zwei anscheinend strukturgleichen Formen [1]), die jedoch chemisch und physikalisch sich scharf unterscheiden, eine Isomerie, die sich auch bei den entsprechenden Diamiden vorfindet. Zweitens die ungewöhnliche Beständigkeit der durch Verseifung des Esters gebil-

[1]) Emil Fischer, diese Berichte 36, 2096 [1903].

deten Glycylglycin-*N*-carbonsäure [1]), während die Analogie anderer *N*-Carbonsäuren das Gegenteil erwarten ließ. Die Vermutung lag nahe, daß diese Säure überhaupt nicht die eigentliche Glycylglycin-*N*-carbonsäure sei, und diese Annahme wurde bestätigt durch die von dem einen von uns [2]) (gleichzeitig auch von M. Siegfried [3])) ausgeführte Synthese der Glycylglycin-*N*-carbonsäure in Form ihres Bariumsalzes, das sich durch seine Unbeständigkeit selbst gegen kaltes Wasser, durch den Zerfall in Bariumcarbonat und Glycylglycin als Salz der wahren Glycylglycin-*N*-carbonsäure erweist. Demnach muß schon bei der Verseifung des α-Carbäthoxylglycylglycinesters durch die Wirkung des Alkalis eine Isomerisierung bewirkt worden sein, und die so entstandene Dicarbonsäure bereits der β-Reihe angehören.

In dem Ester $(C_2H_5O)OC.NHCH_2CO.NHCH_2CO_2C_2H_5$ kommen für eine Umlagerung, das ist eine Wasserstoffverschiebung, vor allem die zwei .CO.NH-Gruppen in Frage; davon scheidet die endständige aus; denn hier würde eine Isomerisation von $(OH)CO.NRH$ in $(OH)_2C = N.R$ zu einem Isocyansäurederivat führen, welches bestimmt nicht vorliegt.

Wir nahmen deshalb an, daß die in der Mitte befindliche Lactamgruppe CO.NH in $C(OH) = N$ umgelagert wird und suchten diese Annahme durch das Studium *N*-substituierter Carbäthoxylglycylglycinester zu beweisen.

Zur Untersuchung kamen der Carbäthoxylglycyl-*N*-phenylglycinester und der Carbäthoxyl-*N*-phenylglycylglycinester, die aus dem Carbäthoxylglycylchlorid bezw. -*N*-phenylglycylchlorid durch Umsetzung mit den entsprechenden Aminosäureestern synthetisiert wurden.

Bei dem ersten der genannten Ester ist, da er in der Mitte die Gruppe $CO.N(C_6H_5)$ hat, eine Umlagerung ausgeschlossen, und dem entspricht sein Verhalten bei der Behandlung mit Alkali. Durch dieses wird er nicht allein verseift, sondern es wird gleichzeitig auch das am Stickstoff sitzende Carboxyl abgespalten und Peptid gebildet. Man darf jedoch annehmen daß zuerst eine *N*-Carbonsäure entstanden ist, die eben durch die leichte Ablösung von Kohlensäure als *N*-Carbonsäure eines richtigen Peptids erscheint.

Diese Tatsache ergibt die Möglichkeit einer neuen Synthese von Peptiden, voraussichtlich allerdings bloß von solchen, in denen in γ-Stellung zur endständigen Aminogruppe eine durch Alkyl oder Aryl substituierte Iminogruppe vorhanden ist.

---

[1]) Emil Fischer, diese Berichte **35**, 1097 [1902].

[2]) Hermann Leuchs, diese Berichte **39**, 861 [1906].

[3]) M. Siegfried, diese Berichte **39**, 399 [1906].

Ganz anders als der oben genannte Ester verhält sich der mit ihm stellungsisomere Carbäthoxyl-*N*-phenylglycylglycinester, $(CO_2C_2H_5)N(C_6H_5).CH_2.CO.NH.CH_2.CO_2C_2H_5$. Die Gruppe CO.NH gestattet eine Umlagerung, und es entsteht bei der Verseifung eine starke zweibasische Säure, die sehr beständig ist in der Hinsicht, daß sie nicht Kohlensäure abspaltet, und die darin ein Analogon der sogenannten Glycylglycincarbonsäure von E. Fischer ist. Charakteristisch unterscheidet sie sich jedoch chemisch von dieser durch die Leichtigkeit, mit der sie in eine monomolekulare Anhydridsäure sich verwandelt. Dieser Übergang findet teilweise und allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, wird aber fast momentan vollständig durch die Wirkung von Hitze oder Salzsäure. Die Anhydridbildung findet sich auch bei allen Derivaten wieder: Bei der Veresterung der Dicarbonsäure mit Alkohol und Salzsäure entsteht ein Anhydridester; dieser gibt mit alkoholischem Ammoniak ein Anhydridamid; das neutrale Silbersalz spaltet beim Kochen mit Wasser Silberoxyd ab, und es entsteht das Salz der Anhydridsäure. Durch Alkali hingegen wird die Anhydridbindung wieder aufgespalten und neutrales Salz der Dicarbonsäure gebildet.

Nur auf dem Wege über das neutrale Silbersalz, das mit Jodäthyl behandelt wurde, gelang es, den zweifachen Ester der Dicarbonsäure zu erhalten. Dieser war, wie erwartet, nach den Erfahrungen an der Glycylglycincarbonsäure von E. Fischer, verschieden von dem ursprünglichen Ester, der zur Darstellung der Dicarbonsäure gedient hatte. Seine Zugehörigkeit zur β-Reihe zeigte sich auch darin, daß er durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure oder Erhitzen auf 220° ein Molekül Alkohol verlor und in den schon erwähnten Anhydridester überging, der durch saure Veresterung der Dicarbonsäure entsteht.

Die Bildung von Anhydriden aus den Verbindungen der β-Reihe kann nach den von uns gemachten theoretischen Annahmen jedenfalls nicht in der Weise verlaufen sein, daß z. B. aus dem β-Diester ein Hydantoinderivat von der folgenden Formel hervorgegangen ist:

$$\boxed{OC_2H_5}\underbrace{CO.N(C_6H_5).CH_2.CO.N}\boxed{H}.CH_2.CO_2C_2H_5.$$

Auch ist nicht einzusehen, warum eine solche Substanz nicht viel eher aus dem α-Diester entstehen sollte, bei dem sicher eine Imidogruppe vorliegt.

Setzt man eine Lactimgruppe in der Dicarbonsäure voraus, so gibt es für die Wasserabspaltung zwei Möglichkeiten. Es sind diese:

$$\text{I.}\quad \boxed{OH}\overbrace{CO.N(C_6H_5).CH_2.C(O}\boxed{H}):N.CH_2.CO_2H$$

$$\text{II.}\quad (OH)CO.N(C_6H_5).CH_2.C(\overbrace{O\boxed{H}):N.CH_2.CO}\boxed{OH}.$$

Beide führen zu einem γ-Lacton, und zwar zu einem solchen, in dem ein Glied des Lactonrings ein Stickstoffatom ist. In der Tat entspricht das Verhalten der Verbindungen der β-Reihe dem von Lactonen, γ-Oxysäuren und Estern, so besonders der allmähliche Übergang in die Anhydride, die geringe Beständigkeit des Diesters in der Wärme und gegen Salzsäure. Wir haben die Formel II verworfen, da die sogenannte Glycylglycincarbonsäure keine Neigung zur Anhydridbildung zeigt, obwohl bei ihr die analoge Wasserabspaltung einen Ring von fast der gleichen Zusammsetzung schließen müßte. Andererseits spricht für die Formel I die bekannte Beobachtung, daß die Lactonbildung und die ähnliche Anhydridbildung bei den Bernsteinsäuren um so leichter erfolgt, je mehr Alkylgruppen den zu schließenden Ring substituieren.

Dann ist hier eine Substanz zu erwähnen, die nach der von dem einen von uns beim Carbäthoxylglycylchlorid aufgefundenen Reaktion[1]) aus dem Carbäthoxyl-*N*-phenylglycylchlorid unter Abspaltung von Chloräthyl entsteht: das *N*-Phenylglycin-*N*-carbonsäureanhydrid. Der Vergleich der Formel dieses Körpers $CO.N(C_6H_5).CH_2.C:O$ mit der
|———O———|

Formel I des Lactons $CO.N(C_6H_5)CH_2.C:N.CH_2.CO_2H$ zeigt die
|———O———|

große Ähnlichkeit.

Die Abspaltung von Chloräthyl erfolgt bei der phenylierten Verbindung im Einklang mit der eben angeführten Regel viel leichter als bei dem nicht substituierten Säurechlorid.

In gleicher Weise wie das Alkali scheint Ammoniak eine Isomerisierung hervorzubringen. Behandelt man nämlich den α-Diester mit alkoholischem Ammoniak, so entsteht ein Esteramid, das jedoch schon der β-Reihe angehört; denn durch bloßes Erhitzen, übrigens auch durch längere Einwirkung von Ammoniak in der Wärme, verwandelt es sich unter Austritt von Alkohol in ein Anhydridamid.

Dieses Amid ist identisch mit dem, welches aus dem Lactonester der β-Reihe $CO.N(C_6H_5).CH_2.C(O):N.CH_2.CO_2.C_2H_5$ erhalten wird.
|————————|

Diese Tatsache gibt eine weitere Stütze für die angenommene Formel der Lactonsäure, da man weiß, daß bei Körpern vom Typus des Carbäthoxylglycylglycinesters zuerst das *C*-Carbäthoxyl mit Ammoniak reagiert, und da infolgedessen bloß das *N*-Carboxyl für die Anhydridbildung übrig bleibt.

Als Grund für die Beständigkeit der β-Glycyl- und β-*N*-Phenylglycylglycin-*N*-carbonsäure mag man die Bildung eines inneren Salzes

[1]) Diese Berichte **39**, 857 [1906].

nach dem Schema $CO.NH.CH_2.C(OH):N.CH_2CO_2H$ ansehen. Doch
O —————————— H

scheinen dem die Stärke der Säure wie die Eigenschaften ihrer Alkalisalze zu widersprechen. Viel wahrscheinlicher ist es, daß durch die Anordnung der Doppelbindungen im Molekül die Substanz zu einer starken zweibasischen Säure wird, der aus diesem Grund im Gegensatz zur eigentlichen Glycylglycincarbonsäure, die eine schwache Säure ist und stark alkalisch reagierende Alkalisalze bildet, die Beständigkeit des *N*-Carboxyls eigentümlich ist.

Durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit scheint uns die Isomerie der Carbäthoxylglycylglycinester und der davon abstammenden Körper als eine solche selbständiger Lactam- und Lactimformen erwiesen. Für die hier festgestellte Art der Isomerie hat allerdings die übliche Auffassung als Pseudomerie mit stabilen und labilen Modifikationen keine Geltung. Die bekannte Isomerie der 3-Methylharnsäuren[1]) ist von E. Fischer, die offenbar analoge der ε-Methylhydantoine[2]) von C. Harries und M. Weiss in ähnlicher Weise erklärt worden; diese Erklärung findet durch die Ergebnisse in dem hier experimentell untersuchten einfachen Fall eine gute Stütze.

N-Carbäthoxylglycyl-*N*-phenylglycinester,
$C_2H_5O_2C.NH.CH_2.CO.N(C_6H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$.

50 g Carbäthoxylglycin wurden nach der Vorschrift von E. Fischer und E. Otto[3]) mit Hilfe von Thionylchlorid in das Säurechlorid verwandelt. Dieses wurde in 150 ccm absolutem Äther aufgenommen und dann allmählich in eine konzentrierte Lösung von 122 g *N*-Phenylglycinester in trocknem Äther eingetragen, wobei mit Eiswasser gekühlt wurde, da die Reaktion unter ziemlicher Wärmeentwicklung verläuft. Das bei der Umsetzung entstandene Phenylglycinesterchlorhydrat setzte sich in Form eines schmutzigbraunen Sirups ab, erstarrte aber beim Reiben. Es wurde abfiltriert, nachdem auch ein Rest unveränderten Aminosäureesters durch Einleiten trockner Salzsäure als unlösliches Salz ausgefällt war.

Die ätherische Lösung wurde eingedampft, zuletzt mit Hilfe des Vakuums; es hinterblieben 94 g eines zähflüssigen, gelben Öles, das zu etwa $^2/_3$ aus dem gesuchten Ester bestand. Dieser krystallisierte zwar bei längerem Stehen aus, jedoch ist es praktischer, den Ester durch Auskochen mit viel hochsiedendem Ligroin von den darin noch schwerer löslichen sirupösen Verunreinigungen zu trennen.

---

[1]) Diese Berichte **32**, 435 [1899]. [2]) Ann. d. Chem. **327**, 355 ff.
[3]) Diese Berichte **36**, 2106 [1903].

Die ersten Extraktionen gaben beim Abkühlen und längeren Reiben reinweiße Krystallisationen des Esters, während die späteren ein gelb gefärbtes Produkt lieferten.

Für die Analyse wurde der Ester nochmals aus viel Ligroin umgelöst und über Schwefelsäure getrocknet.

0.1638 g Sbst.: 0.3501 g CO_2, 0.0970 g H_2O. — 0.1504 g Sbst.: 12.2 ccm N (22°, 755 mm).

$C_{15}H_{20}O_5N_2$. Ber. C 58.44, H 6.49, N 9.09.
Gef. » 58.29, » 6.58, » 9.12.

Der Ester krystallisiert in Aggregaten meist sternförmig verwachsener Nadeln. Er zeigt den Schmp. 58—59°; er ist in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, sehr schwer nur in Ligroin, fast unlöslich ist er in Wasser.

Um uns über den Verlauf der Verseifung des Esters zu orientieren, haben wir bei einem Vorversuch 3 g mit 29.3 ccm *n*-Natronlauge (3 Moleküle) 2 Stunden lang am Rückflußkühler, in einer vor Kohlensäure geschützten Atmosphäre gekocht; dann in der Hitze mit Bariumchloridlösung versetzt, den Niederschlag von Carbonat rasch abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Seine Menge war 1.7 g. Demnach waren 12.6 % Kohlensäure abgespalten worden, während sich für 1 Molekül 14.3 % berechnen.

N-Glycyl-*N*-phenylglycin, $NH_2.CH_2.CO.N(C_6H_5).CH_2.CO_2H$.

Den übrigen Teil des Moleküls, der nach obigem nur ein Dipeptid oder die es bildenden Aminosäuren sein konnte, haben wir, wie folgt, isoliert. Wir verwendeten nicht wie beim Isomeren 2 Moleküle *n*-Natronlauge, sondern drei, da durch die Kohlensäure während der Reaktion das unwirksame Natriumcarbonat entsteht.

5 g Ester wurden mit 49 ccm *n*-Lauge 3 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde der klaren Lösung das Salzsäureäquivalent zugefügt, wobei eine reichliche Gasentwicklung eintrat. Unter stark vermindertem Druck wurde das Wasser möglichst verdampft, und der Rückstand, bestehend aus einem von Chlornatrium durchsetzten Sirup, mit kleinen Mengen absolutem Alkohol einige Male extrahiert und vom Kochsalz abfiltriert.

Eine geringe Menge von Krystallen hatte sich aus der alkoholischen Lösung nach einigen Tagen abgeschieden, die Hauptmenge wurde aber erst beim Konzentrieren unter stark vermindertem Druck gewonnen. Die Gesamtausbeute war 1.7 g oder etwa 50 % der Theorie.

Für die Analyse wurde das Peptid in wenig kaltem Wasser gelöst, Alkohol zugefügt und durch längeres Reiben und Einimpfen die Krystallisation bewirkt.

Das an der Luft getrocknete Präparat verlor bei 80° und 12 mm Druck über Phosphorpentoxyd etwas mehr als ein Molekül Wasser, nahm aber an der Luft sehr rasch Wasser auf und zwar dann genau ein Molekül.

0.3459 g Sbst. verloren 0.0297 g H_2O. — 0.1932 g Sbst. verloren 0.0170 g H_2O. — 0.1772 g getrocknete Substanz nahmen auf 0.0150 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_3N_2 + H_2O$. Ber. H_2O 7.96. Gef. H_2O 8.59, 8.80, 7.80.

Die Verbrennung der wasserfreien Substanz gab folgende Zahlen:

0.1772 g Sbst.: 0.3738 g CO_2, 0.0914 g H_2O. — 0.1574 g Sbst.: 18.9 ccm N (22°, 750 mm).

$C_{10}H_{12}O_3N_2$. Ber. C 57.69, H 5.77, N 13.46.
Gef. » 57.53, » 5.73, » 13.58.

Das Peptid hatte sich beim Trocknen nicht in merklicher Menge in das Diketopiperazin verwandelt.

Es krystallisiert aus Alkohol in büschelförmig vereinigten, sehr kleinen Prismen, die in absolutem Alkohol im Gegensatz zur nicht-krystallisierten Form so gut wie unlöslich sind. In Wasser sind sie spielend leicht löslich. Beim Erhitzen geht das Peptid allmählich unter Wasserverlust in *N*-Phenyl-α,γ-diketopiperazin über, und es zeigt deshalb annähernd dessen Schmp. 245° (korr. 251°).

N-Glycyl-*N*-phenylglycinanhydrid.

Diese Substanz erhielten wir, als wir von Chloracetylphenylglycin aus zu dem an erster Stelle beschriebenen Ester gelangen wollten, und zu dem Zweck die chlorhaltige Substanz mit 5 Teilen wäßrigem Ammoniak 1 Stunde auf 100° erhitzten.

Nach dem Verjagen des Ammoniaks auf dem Wasserbad und Aufnehmen des sirupösen Rückstandes in heißem Wasser fielen beim Abkühlen perlmutterglänzende Blättchen des Anhydrids aus. Die Ausbeute betrug 25 % der Theorie, und die Mutterlauge enthielt jedenfalls als Hauptmenge das gesuchte Dipeptid, von dessen Isolierung wir jedoch absahen.

Für die Analyse wurde das Diketopiperazin aus 40 Teilen heißem Alkohol umgelöst und über Schwefelsäure getrocknet.

0.1593 g Sbst.: 0.3685 g CO_2, 0.0769 g H_2O. — 0.1294 g Sbst.: 16.2 ccm N (18°, 765 mm).

$C_{10}H_{10}O_2N_2$. Ber. C 63.16, H 5.26, N 14.74.
Gef. » 63.09, » 5.36, » 14.63.

Der Körper schmilzt unter Aufschäumen bei 245° (251° korr.) zu einer tiefbraunen Flüssigkeit. Er ist leicht löslich in heißem Wasser und Eisessig, schwer löslich in Alkohol (1 : 40), Methylalkohol, Aceton, Chloroform, sehr schwer in kaltem Wasser und Essigester, fast unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol.

N-Carbäthoxyl-*N*-phenylglycinester.

Dieser Ester ist inzwischen auch von A. und L. Lumière und H. Barbier[1]) aus Chlorkohlensäureester und Phenylglycinester bei Gegenwart von

[1]) Chem. Zentralblatt **1906**, I, 1015.

Natriumacetatlösung dargestellt worden. Wir benutzten Sodalösung und erhielten so eine Ausbeute von 90 % der Theorie.

Den Siedepunkt des reinen, analytischen Esters fanden wir, im Gegensatz zu ihrer Angabe (Kp_{14}. = 187—188°), unter 14 mm Druck bei 177—178° (korr.).

Carbäthoxyl-*N*-phenylglycinamid, $C_2H_5O_2C.N(C_6H_5).CH_2.CO.NH_2$.

Das Amid wurde bereitet durch Erhitzen des Esters mit methylalkoholischem Ammoniak auf 125°. Es war identisch mit dem von anderer Seite aus Phenylglycinamid und Chlorkohlensäureester erhaltenen Produkt[1]).

Carbäthoxyl-*N*-phenyl-glycin, $C_2H_5O_2C.N(C_6H_5).CH_2.CO_2H$.

Diese Säure wird praktischer als aus Phenylglycin und Chlorkohlensäureester aus ihrem Ester durch Verseifung dargestellt.

10 g davon wurden mit 44 ccm *n*-Natronlauge (1.1 Molekül) eine Stunde auf der Maschine geschüttelt, worauf klare Lösung eingetreten war. Nach Zugabe des Säureäquivalents schied sich ein dickes Öl ab, das ausgeäthert wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und hinterließ in nahezu quantitativer Ausbeute ein dickes, zähflüssiges, schwachgelbes Öl, das weder krystallisierte, noch im Vakuum unzersetzt destillierte. (Vergl. Chem. Zentralblatt **1906**, I, 1015.)

Wir haben die Säure in Form ihres gutkrystallisierten Ammoniumsalzes zur Analyse gebracht, das in einer Ausbeute von 80 % der Theorie aus der Lösung der Säure in 10 Teilen alkoholischem Ammoniak sich abscheidet.

Für die Analyse war es in einer Ammoniakatmosphäre über Ätzkali getrocknet.

0.1628 g Sbst: 0.3274 g CO_2, 0.0998 g H_2O. — 0.2772 g Sbst.: 23.6 ccm N (23°, 757 mm).

$C_{11}H_{16}N_2O_4$. Ber. C 55.00, H 6.67, N 11.67.
Gef. » 54.85, » 6.81, » 11.66.

Das Salz krystallisiert in büschelförmig vereinigten Nadeln, die unscharf gegen 175° (korr.) schmelzen. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Äther. Es gibt beim Kochen mit Alkohol Ammoniak ab.

N-Carbäthoxyl-*N*-phenylglycylchlorid,
$C_2H_5O_2C.N(C_6H_5).CH_2.COCl$.

10 g der Säure wurden in einem Destillierkolben unter Kühlung durch eine Kältemischung mit 8 g Thionylchlorid (1.5 Mol.) übergossen. Dabei trat geringe Gasentwicklung ein, die sich steigerte, als man den Kolben allmählich auf gewöhnliche Temperatur sich erwärmen ließ.

[1]) Chem. Zentralbl. **1906**, I, 1015.

Zum Schluß wurde noch 15 Minuten auf 40° und 5 Minuten au 60° erwärmt. Dann wurde das überschüssige Thionylchlorid bei 40° unter stark vermindertem Druck abdestilliert. Das verbleibende gelbe Öl wurde in 80 ccm ganz trocknem Äther aufgenommen. Dabei entstand eine leichte Trübung, die sich nach einigem Stehen als krystallinischer Belag an der Wandung absetzte. Die davon abgegossene klare Lösung des Chlorids wurde sofort mit Glykokollester zur Reaktion gebracht.

N-Carboxyl-*N*-phenylglycin-Anhydrid,

$$\underbrace{CO.N(C_6H_5).CH_2.CO}_{O}.$$

Dieses Anhydrid entstand stets in wechselnden Mengen bei der Darstellung des eben beschriebenen Chlorids als die in Äther unlösliche Abscheidung, und am reichlichsten, wenn nur die berechnete Menge von Thionylchlorid zur Verwendung kam. In einer Ausbeute von 80 % der Theorie (auf Carbäthoxylphenylglycin berechnet) wurde es durch Erwärmen des von Thionylchlorid befreiten Säurechlorids auf 80—90 % erhalten. Unter heftiger Entwicklung von Chloräthyl — das Gas brannte mit leuchtender, grüngesäumter Flamme — erstarrte der Kolbeninhalt zu einer braungefärbten Krystallmasse. Diese wurde zur Entfernung von etwa unveränderter Säure oder Chlorid mit trocknem Äther extrahiert und dann in warmem Aceton oder Chloroform aufgenommen. Da die durch Abkühlen und Konzentrieren der Lösung gewonnenen Krystallfraktionen noch gelblich waren, wurden sie nochmal in gleicher Weise gereinigt.

Für die Analyse war das Präparat über Schwefelsäure getrocknet.

0.1549 g Sbst: 0.3465 g CO_2, 0.0562 g H_2O. — 0.1790 g Sbst.: 13.2 ccm N (19°, 746 mm).

$C_9H_7O_3N$. Ber. C 61.02, H 3.95, N 7.91.
Gef. » 61.01, » 4.03, » 7.72.

Das Anhydrid ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigester, etwas weniger in Benzol, sehr schwer in Äther und Wasser, fast nicht in Ligroin. Säuren und Basen lösen es unter Zersetzung. Es krystallisiert in kleinen, farblosen, harten, verwachsenen Tafeln.

Es schmilzt bei 139—140° (korr. 142°) unter Kohlensäureentwicklung, und es entsteht dabei eine amorphe Substanz, die gegen 245° schmilzt, weder in Säuren noch in Alkalien sich löst und vermutlich ein Anhydrid der Formel $(N(C_6H_5).CH_2.CO)_x$ ist.

Gegen kochenden Alkohol ist das *N*-Carboxyl-*N*-phenylglycin-Anhydrid ziemlich beständig. In alkoholischem Ammoniak löste sich das Anhydrid unter Erwärmung. Beim Abkühlen der Lösung schieden sich perlmutterglänzende Krystalle ab, die, aus Alkohol umgelöst, den

Schmp. 136° (korr. 138°) zeigten und bei der Analyse auf das *N*-Phenylglycinamid stimmende Zahlen gaben.

0.1735 g Sbst.: 0.4070 g CO_2, 0.1052 g H_2O. — 0.1342 g Sbst.: 22 ccm N (23°, 754 mm).

$C_8H_{10}N_2O$. Ber. C 64.00, H 6.67, N 18.67.
Gef. » 63.98, » 6.74, » 18.46.

Das zum Vergleich aus Phenylglycinester und alkoholischem Ammoniak bei 100° bereitete Amid zeigte übereinstimmende Eigenschaften: den Schmelzpunkt von 136°, leichte Löslichkeit in Alkohol, Aceton, heißem Wasser, Schwerlöslichkeit in Äther. Die Literaturangaben[1]) führen wohl irrtümlich den Schmp. 133° und leichte Löslichkeit in Äther an.

Carbäthoxyl-*N*-phenylglycyl-glycinester der *α*-Reihe.
$C_2H_5O_2C.N(C_6H_5).CH_2.CO.NH.CH_2.CO_2C_2H_5$.

Eine aus 10 g Carbäthoxyl-*N*-phenylglycin bereitete Lösung des Chlorids wurde allmählich unter Umschütteln zu einer mit Eis gekühlten, scharf getrockneten, ätherischen Lösung von überschüssigem Glycinester gegeben, der nach der Vorschrift von Emil Fischer[2]) aus 40 g des Hydrochlorats bereitet war. Die Umsetzung verlief unter geringer Wärmeentwicklung und unter Abscheidung von krystallisiertem Glycinesterchlorhydrat. Nach viertelstündigem Stehen wurde durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die gekühlte, alkalisch reagierende, ätherische Lösung auch der überschüssige Glycinester als Salz gefällt. Dann wurde filtriert, mit Äther nachgewaschen und in das eingeengte Filtrat trocknes Ammoniak eingeleitet, um das stets vorhandene Carbäthoxylphenylglycin, das von mangelhafter Chlorierung oder der Zersetzung des Chlorids durch Feuchtigkeit herstammt, als Ammoniumsalz zu beseitigen. Wurde die Behandlung mit Ammoniak unterlassen, so gelang es nicht, den gesuchten Ester krystallisiert zu gewinnen.

Das Filtrat vom Ammoniumsalz hinterließ nach dem völligen Verjagen des Äthers 10.4 g eines zähen, schwach gelb gefärbten Öls, das in einigen Tagen in Form von sehr weichen, feinen Nadeln krystallinisch erstarrte. Die Ausbeute, die wesentlich von der Chlorierung abhängt, betrug bis zu 75 % der Theorie.

Zur Reinigung wurde der Ester in wenig Alkohol gelöst und durch Zusatz von Petroläther bis zur Trübung, Abkühlen und Reiben in farblosen Krystallen erhalten, die bei 62—63° schmolzen. Für die Analyse wurden sie über Schwefelsäure getrocknet.

0.1822 g Sbst.: 0.3901 g CO_2, 0.1049 g H_2O. — 0.1827 g Sbst.: 15 ccm N (19°, 747 mm).

---

[1]) B. J. Meyer, diese Berichte 8, 1157 [1875]. — C. A. Bischoff, diese Berichte **22**, 1809 [1889].

[2]) Diese Berichte **34**, 436 [1901].

$C_{15}H_{20}O_5N_2$. Ber. C 58.44, H 6.49, N 9.09.
Gef. » 58.39, » 6.40, » 9.32.

Der Ester ist mit Ausnahme von Petroläther in organischen Solventien sehr leicht löslich, in Wasser schwer löslich.

Durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure wird er nicht verändert; ebensowenig durch Erhitzen bis auf 280°.

N-Phenylglycyl-glycinamid-*N*-carbonsäure-Lacton,

$OC.N(C_6H_5).CH_2.C:N.CH_2.CO.NH_2$.
|——————O——————|

2 g des α-Esters wurden mit 20 ccm eines Methylalkohols, der bei 0° mit Ammoniak gesättigt war, 3 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Beim Erkalten schied sich die Hauptmenge des amidierten Produktes in schönen Krystallen ab. Sie wurden abgesaugt und mit Äther ausgewaschen. Mit einer geringen Menge aus der Mutterlauge betrug die Ausbeute 87 % der Theorie.

Zur Analyse wurde die Substanz aus viel heißem Methylalkohol (etwa 600 Teilen) umgelöst und über Schwefelsäure getrocknet.

0.1085 g Sbst.: 0.2255 g CO_2, 0.0437 g H_2O. — 0.1606 g Sbst.: 24.8 ccm N (21°, 765 mm).

$C_{11}H_{11}O_3N_3$. Ber. C 56.65, H 4.72, N 18.03.
Gef. » 56.68, » 4.48, » 17.79.

Nach der Analyse ist bei der Reaktion eine OC_2H_5-Gruppe gegen die NH_2-Gruppe ausgetauscht und außerdem ein Molekül Alkohol abgespalten worden. Da die gleiche Verbindung auch aus dem der β-Reihe angehörigen, später zu beschreibenden Lactonester entsteht, so muß Ammoniak gleichfalls eine isomerisierende Wirkung ausüben, und die gewählte Formel trägt dem Rechnung.

Das Amid krystallisiert in kurzen, harten Prismen, die zugespitzt sind, es sintert von 280° an und schmilzt bei 294—296° (korr. 305°) zu einer braunen Flüssigkeit. Das Amid ist in Wasser und organischen Solventien so gut wie unlöslich, wenig nur in siedendem Methylalkohol löslich.

Carbäthoxyl-*N*-phenylglycyl-glycinamid der β-Reihe,

$C_2H_5O_2C.N(C_6H_5).CH_2.C(OH):N.CH_2.CO.NH_2$.

Dieser Ester ist das erste Reaktionsprodukt von Ammoniak mit dem α-Diester. Es läßt sich bloß fassen, wenn die Einwirkung in der Kälte erfolgt.

1 g α-Diester wurde in 10 ccm eines absoluten Alkohols gelöst, der bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniak gesättigt war. Nach zwei Tagen hatte sich eine geringe Menge eines krystallinischen Niederschlags gebildet, der nach seinen Eigenschaften das oben beschriebene Lactonamid war. Das

Filtrat davon wurde in der Kälte von Ammoniak befreit und mit Petroläther versetzt. Die Menge der so abgeschiedenen Krystalle war 0.3 g und ebensoviel wurden noch erhalten, als der in der Mutterlauge befindliche α-Diester wieder 2 Tage mit Ammoniak reagiert hatte.

Für die Analyse wurden die Krystalle in kaltem, absolutem Alkohol gelöst, von geringen Mengen von Lactonamid abfiltriert und mit Petroläther gefällt, wobei sich nadelförmige Krystalle abschieden.

0.1554 g Sbst.: 0.3194 g CO_2, 0.0868 g H_2O. — 0.1070 g Sbst.: 14 ccm N (21°, 766 mm).

$C_{13}H_{17}O_4N_3$. Ber. C 55.93, H 6.11, N 15.04.
Gef. » 56.06, » 6.21, » 14.97.

Der Ester ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, stufenweise schwerer in Essigester, Chloroform, Wasser, Benzol, Äther, Petroläther. Im Capillarrohr rasch erhitzt schmilzt der Ester bei 134—135° (korr. 137°). Bei weiterem Erwärmen entwickelt er gegen 220° Alkoholdampf und geht dabei wieder in ein festes Produkt über, das seinerseits erst bei 294—296° schmilzt. Es ist dies das Lactonamid, wie durch direkten Vergleich, auch durch die Mischprobe festgestellt worden ist.

Verseifung des Carbäthoxylphenyl-glycylglycinesters (α-Reihe) zur *N*-Phenylglycylglycin-*N*-carbonsäure (β-Reihe),

$HO_2C.N(C_6H_5).CH_2.C(OH):N.CH_2.CO_2H$.

6 g Diester wurden mit 39 ccm Normalnatronlauge (2 Moleküle) auf dem Wasserbad erwärmt. Es erfolgte rasch Lösung und nach einer Stunde war, wie eine Titration ergab, fast alles Alkali neutralisiert. Der erkalteten Lösung wurde dann, um die Säure in Freiheit zu setzen, das Säureäquivalent zugefügt. Eine Gasentwicklung war dabei nicht zu bemerken. Nach dem Eindampfen der klaren Lösung unter stark vermindertem Druck hinterblieb ein mit Chlornatrium durchsetzter, hellbraun gefärbter Sirup, der durch Aufnehmen in absolutem Alkohol vom Salz befreit wurde. Das alkoholische Filtrat wurde nach Zusatz von etwas Wasser im Vakuum eingedampft. Der sirupöse Rückstand wurde beim Verreiben mit Äther pulvrig, ging aber jetzt nur noch teilweise mit Wasser in Lösung. Der darin schwer lösliche Anteil erwies sich als ein Anhydrid der Dicarbonsäure, die so leicht Wasser abspaltet, daß es auch bei sehr vorsichtigem Konzentrieren nicht gelang, sie krystallisiert und zugleich frei von Anhydrid zu erhalten.

N-Phenylglycyl-glycin-*N*-carbonsäure-Lacton,

$O:C.N(C_6H_5).CH_2.C:N.CH_2.CO_2H$
(Ringschluß: |——O——| zwischen dem ersten C und dem C von $C:N$)

Deshalb haben wir das Verseifungsprodukt in dieses Anhydrid übergeführt und es so isoliert. Die Verwandlung geschieht leicht und quantitativ durch Kochen mit verdünnter Salzsäure.

Die wie beschrieben erhaltene Lösung von Dicarbonsäure und Kochsalz wurde mit 5 ccm 20-prozentiger Salzsäure versetzt und 5 Minuten lang im Sieden erhalten, wobei schon in der Hitze die Hälfte des Lactons in schönen Krystallen ausfiel; nach dem Erkalten betrug ihre Menge 2.75 g. Durch nochmaliges Aufkochen der Mutterlauge wurden erhalten 1.7 g, die Gesamtausbeute stieg dadurch auf 98 % der Theorie.

Zur Analyse wurde die Verbindung aus 200 Teilen heißem Wasser umgelöst und über Schwefelsäure getrocknet.

0.1517 g Sbst.: 0.3140 g CO_2, 0.0609 g H_2O. — 0.1854 g Sbst.: 19.0 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{11}H_{10}O_4N_2$. Ber. C 56.41, H 4.27, N 11.97.
Gef. » 56.45, » 4.46, » 11.86.

Eine Molekulargewichtsbestimmung gab folgende Zahlen:

0.2267 g Sbst. erhöhen den Siedepunkt von 16.2 g Aceton um 0.11°.

$C_{11}H_{10}O_4N_2$. Mol.-Gew. Ber. 234. Gef. 229.

Die Substanz schmilzt bei 249—250° (korr. 255—256°), sie krystallisiert aus Wasser in Form farbloser, verfilzter, harter Krystalle, die unter dem Mikroskop das Aussehen von Prismen mit abgeschrägten Ecken haben. Sie ist sehr leicht löslich in Eisessig und stufenweise schwerer in Aceton, Essigester, Alkohol, heißem Wasser (1:200), unlöslich in Ligroin, Benzol, Chloroform. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer.

N-Phenylglycyl-glycinester-*N*-carbonsäure-Lacton,

$OC.N(C_6H_5).CH_2.C:N.CH_2.CO_2C_2H_5$.
|——— O ———|

Der Versuch, die rohe, jedoch ziemlich reine Dicarbonsäure durch alkoholische Salzsäure in den zweifachen Ester überzuführen, ergab, daß auch dabei Wasserabspaltung stattfindet und daß bloß eine Carbäthoxylgruppe entsteht. Die so erhaltene Verbindung war identisch mit dem Ester der aus der Lactonsäure in ähnlicher Weise sich bildete.

1 g davon wurde in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst und nach Zusatz von 20 ccm alkoholischer Salzsäure 5 Minuten lang gekocht. Beim Erkalten der Lösung schied sich schon der größte Teil in irisierenden Krystallen ab. Zusammen mit einer geringen Menge aus der Mutterlauge war die Ausbeute 90 % der Theorie.

Der aus Alkohol umgelöste Ester gab folgende Zahlen:

0.1517 g Sbst.: 0.3304 g CO_2, 0.0736 g H_2O. — 0.1782 g Sbst.: 17 ccm N (23°, 761 mm).

$C_{13}H_{14}O_4N_2$. Ber. C 59.54, H 5.34, N 10.69.
Gef. » 59.40, » 5.39, » 10.83.

Eine Bestimmung des Molekulargewichts nach der Gefriermethode lieferte folgende Daten:

0.3429 g Sbst. bewirkten in 16.1 g Eisessig eine Depression von 0.305°.

$C_{13}H_{14}O_4N_2$. Mol.-Gew. Ber. 262. Gef. 272.

Der Ester krystallisiert in breiten, dicht verwachsenen Prismen, die bei 153—154° (korr. 155°) schmelzen. Er ist leicht löslich in Aceton und Chloroform, Essigester und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, noch schwerer in Wasser, nicht in Petroläther.

Durch alkoholisches Ammoniak wird der Lactonester sehr leicht und glatt in ein Lactonamid verwandelt, das als identisch mit dem Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf den α-Diester schon beschrieben worden ist.

Silbersalz der *N*-Phenylglycyl-glycin-*N*-carbonsäure.

Da eine direkte Veresterung der Dicarbonsäure unmöglich war, haben wir den Umweg über das Silbersalz eingeschlagen und zuerst dieses, wie folgt, dargestellt.

3 g der Lactonsäure wurden zur Aufhebung der Lactonbindung mit 2 Molekülen *n*-Natronlauge, = 25.7 ccm, eine Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Darnach wurde neutralisiert, wozu nur 0.7 ccm *n*-Salpetersäure erforderlich waren. Durch Zugabe von 10 ccm $^n/_{10}$-Silbernitratlösung in der Kälte wurde das aus der Lauge stammende Chlor gefällt und das Filtrat mit 44 ccm 10-prozentiger Silbernitratlösung versetzt. Der entstandene weiße, voluminöse Niederschlag wurde abgesaugt, mit eiskaltem Wasser ausgewaschen und rasch auf porösem Ton getrocknet. Erhalten wurden 4 g.

Die für die Analyse benutzte Menge war noch einige Mal mit kaltem Wasser und zuletzt mit Alkohol ausgewaschen worden. Das lufttrockene Präparat enthielt Krystallwasser, das es aber im Vakuum über Schwefelsäure vollständig verlor.

0.2544 g Sbst.: 0.1174 g Ag.

$C_{11}H_{10}O_5N_2Ag_2$. Ber. Ag 46.35. Gef. Ag 46.15.

Das Salz löst sich in Wasser nicht unbeträchtlich. Es färbt sich am Licht ziemlich rasch, im Dunklen schon bei 80° braun. Beim Kochen mit Wasser wird es schnell zersetzt und liefert dabei hauptsächlich unter Abspaltung von Silberoxyd das

Silbersalz des *N*-Phenylglycyl-glycin-*N*-carbonsäure-Lactons,

$$\underbrace{OC.N(C_6H_5).CH_2.C}_{O}:N.CH_2.CO_2Ag.$$

Dieses fällt aus der vom Oxyd abfiltrierten Lösung in stark glänzenden, vierseitigen Tafeln aus, die identisch sind mit dem Salz, welches direkt aus der Lactonsäure gewonnen wird.

0.0474 g Sbst.: 0.0150 g Ag.

$C_{11}H_9O_4N_2Ag$. Ber. Ag 31.67. Gef. Ag 31.65.

Das Salz löst sich in etwa 50 Teilen heißem Wasser; am Licht färbt es sich braun.

Carbäthoxyl-*N*-phenylglycyl-glycinester der β-Reihe,
$C_2H_5O_2C.N(C_6H_5).CH_2.C(OH):N.CH_2.CO_2C_2H_5$.

2 g frisch bereitetes Silbersalz der Dicarbonsäure wurden mit absolutem Äther übergossen und mit überschüssigem Jodäthyl (3 ccm) eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Vom entstandenen Jodsilber wurde abfiltriert, mit Äther nachgewaschen und Äther und Jodäthyl verdampft. Das verbleibende, fast farblose Öl erstarrte beim Verreiben mit etwas Petroläther krystallinisch. Die Ausbeute betrug 1.1 g oder 90 % der Theorie. Aus viel Ligroin umgelöst, zeigte der Ester den Schmp. 105—106° (korr. 107°); er schmilzt demnach 43° höher als der isomere α-Ester. Zur Analyse wurde der Ester in warmem, absolutem Alkohol gelöst, und die beim Abkühlen erfolgende Krystallisation durch Zusatz von etwas Ligroin verstärkt.

Er wurde über Schwefelsäure getrocknet.

0.1097 g Sbst.: 0.4265 g CO_2, 0.1149 g H_2O. — 0.1456 g Sbst.: 12 ccm N (24°, 761 mm).

$C_{15}H_{20}O_5O_2$. Ber. C 58.44, H 6.49, N 9.09.
Gef. » 58.33, » 6.40, » 9.31.

Der Ester ist in Aceton, Chloroform, Essigester, Benzol, Eisessig spielend leicht, in Alkohol und Äther etwas weniger löslich. In Ligroin und Wasser ist er sehr schwer löslich, und er fällt beim Abkühlen dieser Lösungen sofort in kleinen, breiten Prismen oder gestreiften Tafeln aus.

Im allgemeinen unterscheidet sich der β-Ester von der α-Verbindung durch etwas geringere Löslichkeit sowie durch seine größere Neigung zu krystallisieren.

Ein wesentlich verschiedenes Verhalten in chemischer Hinsicht zeigen die beiden Ester bei der Behandlung mit alkoholischer Salzsäure.

Der α-Ester wird selbst durch längeres Kochen damit nicht verändert. Der β-Ester geht schon durch 10 Minuten langes Erwärmen vollständig in den oben beschriebenen Lactonester vom Schmp. 153—154° über.

Die Analyse der so erhaltenen Verbindung gab die der Formel entsprechenden Werte.

0.0882 g Sbst.: 0.1926 g CO_2, 0.0407 g H_2O.

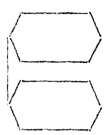
$C_{13}H_{14}O_4N_2$. Ber. C 59.54, H 5.34.
Gef. » 59.56, » 5.13.

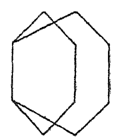
Der gleiche Übergang in den Lactonester findet beim Erhitzen des β-Diesters auf etwa 220° statt.

452. Felix Kaufler: Zur räumlichen Auffassung der mehrkernigen Verbindungen. II.

(Eingegangen am 4. Juli 1907.)

In einer früheren Mitteilung [1]) wurde der Beweis zu erbringen versucht, daß die Formeln der mehrkernigen Verbindungen, sowohl jener vom Typus des Diphenyls als auch jener mit konjugierten Ringsystemen, den Tatsachen besser entsprechen, wenn man annimmt, daß die Kerne im Raume gegen einander geneigt sind. Es ergeben sich hieraus etwa folgende Formelbilder:

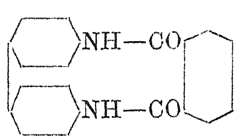

Diphenyl

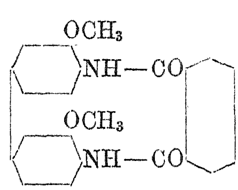

Naphthalin.

Zum weiteren Beweise erschien es notwendig, ein größeres experimentelles Material beizubringen, welches in den nachfolgenden Arbeiten vorliegt, die mit den HHrn. Borel, Thien, Karrer und Bräuer ausgeführt wurden. Es ergaben sich für die vorgeschlagenen räumlichen Formeln folgende Argumente.

1. Diphenyl.

Analog dem von Koller [2]) dargestellten cyclischen Phthalylbenzidin (I), das in der ersten Mitteilung als monomolekular erwiesen wurde, wurde das cyclische Phthalyldianisidin (II) dargestellt, dem nach Zusammensetzung, Molekulargewicht und Eigenschaften die angegebene Formel zukommen muß.

I. 

II. 

Noch beweisender für die Annäherung der beiden Parastellungen im Diphenyl ist die Tatsache, daß man dieselben durch ein Kohlenstoffatom verknüpfen kann.

---

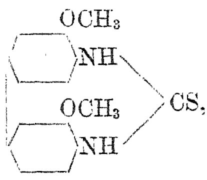
[1]) Lieben-Festschrift, S. 299. Ann. d. Chem. **351**, 151 [1907].

[2]) Diese Berichte **37**, 2882 [1904].

Das bereits lange bekannte Thiocarbonylbenzidin[1]),

$$\begin{array}{l} C_6H_4-NH \\ \quad\cdot \\ C_6H_4-NH \end{array}\!\!>CS,$$

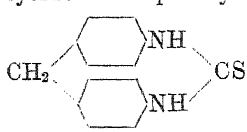
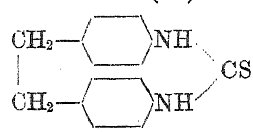
bildet keinen strengen Beweis, da infolge der Unlöslichkeit der Substanz eine Molekulargewichtsbestimmung unmöglich ist, somit auch eine dimolekulare Formel möglich wäre. Dagegen ist das entsprechende Dianisidinderivat, der cyclische Dimethoxy-*p*,*p*-diphenylthioharnstoff der nebenstehenden Formel,



viel leichter löslich, so daß durch die Siedepunktserhöhung in Nitrobenzol die monomolekulare Formel erwiesen werden konnte.

Diphenylmethan.

Während die Kondensation des *p*,*p*-Diaminodiphenylmethans mit Phthalsäureanhydrid und Phthalsäureester zu einem Derivat mit zwei Phthalsäureresten führte, ergab die Kondensation mit Schwefelkohlenstoff den cyclischen Diphenylmethanthioharnstoff (III).

III.  IV. 

Diphenyläthan.

Das *p*,*p*-Diaminodiphenyläthan verhält sich genau wie das entsprechende Diphenylmethanderivat, es gelang auch hier, den cyclischen Diphenyläthanthioharnstoff (IV) darzustellen, während mit Phthalsäure ein Diderivat entstand.

Naphthalin.

Abgesehen von der bereits beschriebenen[2]) Verhinderung des Eintrittes eines zweiten Polynitrophenylrestes in das 2.7-Naphthylendiamin zeigte sich eine weitere gegenseitige Beeinflussung der Aminogruppen darin, daß sich nur eine Aminogruppe diazotieren läßt. Um für die Beziehungen der heteronuclearen Substituenten zu einander ein annäherndes Maß zu geben, wurden die Verseifungsgeschwindigkeiten der 2.6- und 2.7-Naphthalindicarbonsäurenitrile und -methylester bestimmt und mit jenen der Nitrile und Ester der Benzoldi-

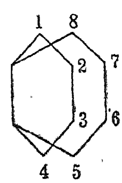
---

[1]) Borodine, Jahresber. **1860**, 356. Strakosch, diese Berichte **5**, 240 [1872].

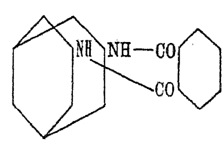
[2]) Ann. d. Chem. **351**, 157 [1907].

carbonsäuren verglichen. Es zeigte sich eine weitgehende Analogie zwischen der 2.6-Stellung des Naphthalins und der Parastellung im Benzol, sowie zwischen der 2.7-Stellung und der Metastellung; die Ester werden bei der 2.6- und 2.7-Stellung gleich schnell verseift, ebenso wie bei der Terephthalsäure und Isophthalsäure; dagegen wird das 2.7-Nitril schneller verseift als das 2.6-Derivat, sowie auch Isophthalsäurenitril schneller verseift wird als Terephthalsäurenitril. In Löslichkeit und Schmelzpunkt findet sich dieselbe Analogie, die 2.6-Derivate schmelzen höher und sind weniger löslich, entsprechend den *p*-Derivaten. Auch das Verhalten der Dioxynaphthaline gegen Diazoniumverbindungen reiht sich hier ein; das 2.7-Dioxynaphthalin gibt unter geeigneten Bedingungen ein Disazoderivat, das 2.6-Dioxynaphthalin neben Azokörper viel hochmolekulare Produkte, wahrscheinlich Dinaphthylderivate oder analoge Oxydationsprodukte; es entspricht dies einigermaßen dem Verhalten des Resorcins bezw. des Hydrochinons bei der Kupplung. Die Ähnlichkeit der 2.6-Stellung mit der Parastellung des Benzols ergibt sich ja unmittelbar aus der vor kurzem von Willstätter und Parnas [1]) durchgeführten Oxydation des 2.6-Dioxynaphthalins zum 2.6-Naphthochinon. Alle diese Reaktionen beweisen, daß die heteronuclearen Substituenten mehr auf einander einwirken, als es aus der üblichen ebenen Naphthalinformel ersichtlich ist. Wenn aber eine räumliche Formel angenommen wird, ergibt sich hieraus eine Annäherung der Stellungen 2 und 7 (Formel V).

V.



VI.



Es ließ sich daher die Möglichkeit eines Ringschlusses zwischen diesen Stellungen voraussehen.

Tatsächlich gelang es auch, durch Kondensation von 2.7-Naphthylendiamin mit Phthalsäure ein cyclisches Phthalylnaphthylendiamin der Formel VI zu erhalten.

Nach der ebenen Naphthalinformel wäre die Kondensation von Gruppen in der 2.7-Stellung mit zwei orthoständigen Carboxylen nicht zu erwarten; es ist dieses Kondensationsprodukt somit ein Beweis für die vorgeschlagene räumliche Naphthalinformel.

Zürich, Chemisches Laboratorium des eidgen. Polytechnikums.

---

[1]) Diese Berichte **40**, 1406 [1907].

453. F. Kaufler und H. Borel: Über Ringschlüsse bei Derivaten des Diphenyls, Diphenylmethans und Diphenyläthans.

(Eingegangen am 4. Juli 1907.)

1. Diphenylderivate.

Von der Erwägung ausgehend, daß in der Diphenylreihe die Methoxyderivate durchweg löslicher sind als ihre Stammsubstanzen, haben wir versucht, cyclische Derivate aus Dianisidin darzustellen.

Das technische Dianisidin wurde durch Krystallisation aus Benzol gereinigt.

Kondensation mit Phthalsäure.

5 g Dianisidin und 3 g Phthalsäureanhydrid wurden mit 600 ccm Wasser 14—16 Stunden am Rückflußkühler gekocht, das abfiltrierte Produkt je zweimal mit heißer verdünnter Salzsäure und Ammoniak behandelt und mit heißem Wasser gewaschen. Zur Analyse wurde zweimal aus siedendem Amylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 216—217°.

0.2590 g Sbst.: 18.3 ccm N (16°, 733 mm). — 0.1661 g Sbst.: 11.2 ccm N (16°, 733 mm).

0.1835 g Sbst. ergaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0.2400 g AgJ.

Mol.-Gew.-Bestimmung in Nitrobenzol: K = 51.

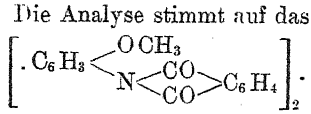
27.51 g Nitrobenzol, 0.1613 g Sbst., Δ (1 + 0.058)[1]) = 0.076.

$C_{22}H_{18}O_4N_2$.	Ber.	N 7.49,	OCH_3 16.58,	M 374.
	Gef.	» 7.94, 7.57,	» 17.22,	» 398.

Es liegt somit das cyclische Phthalyldianisidin vor. Die Substanz ist in Säuren und Basen unlöslich, in Nitrobenzol, Dimethylanilin, Chloroform und Amylalkohol löslich.

Zum Vergleiche wurde das Diphthalyldianisidin nach demselben Verfahren dargestellt, das beim Benzidin zum Diphthalylbenzidin führt[2]).

2 g Dianisidin und 2.5 g Phthalsäureanhydrid werden 2—3 Stunden auf 200—250° erhitzt und das Rohprodukt mit Alkohol ausgekocht und aus Nitrobenzol krystallisiert. Es bildet gelbe Krystalle, die über 330° schmelzen. Die Analyse stimmt auf das Diphthalyldianisidin,



[1]) Vergl. Ostwald-Luther, Physikochem. Meßmethoden.

[2]) Bandrowsky, diese Berichte **17**, 1181 [1884]; Gabriel, diese Berichte **11**, 2262 [1878].

0.2356 g Sbst.: 0.6133 g CO_2, 0.0870 g H_2O. — 0.4174 g Sbst.: 22.0 ccm N (18°, 720 mm).

$C_{30}H_{20}O_4N_2$. Ber. C 71.43, H 3.97, N 5.55.
Gef. » 71.00, » 4.14, » 5.75.

Kondensation mit Schwefelkohlenstoff.

Der hierbei entstehende Körper ist bereits von Starke[1]) dargestellt worden, der ihn als unlösliche Substanz beschreibt. Wir können die Angaben Starkes im wesentlichen bestätigen, jedoch fanden wir, daß der Körper in Nitrobenzol leicht löslich ist, wodurch die Molekulargewichtsbestimmung ermöglicht wurde.

8 g Dianisidin, 8 g Schwefelkohlenstoff und 2 g Kalilauge wurden in 100 g Alkohol 10—12 Stunden gekocht und das ausgefallene Produkt durch Waschen mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Alkohol gereinigt.

0.1731 g Sbst.: 15.2 ccm N (14°, 726.5 mm).

Molekulargewichtsbestimmung in Nitrobenzol: K = 51.0.

Nitrobenzol	Substanz	Δ (1 + 0.058)
26.74	0.1254	0.076
—	0.2479	0.151

$C_{15}H_{14}O_2N_2S$. Ber. N 9.79, M 284.
Gef. » 9.86, » 317, 316.

Es liegt also der cyclische Dianisidinthioharnstoff vor, in dem die *p*-ständigen Aminogruppen durch den CS-Rest verbunden sind.

2. Diphenylmethanderivate.

Das *p*, *p*-Diaminodiphenylmethan wurde entsprechend den Angaben des D. R.-P. 53937 hergestellt.

50 g Anhydroformaldehydanilin, 70 g Anilinchlorhydrat und 150 g Anilin wurden unter Rühren 15 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; hierauf wird alkalisch gemacht und mit Wasserdampf das überschüssige Anilin übergetrieben; der Rückstand erstarrt allmählich; die beste Reinigung ist die Vakuumdestillation; Sdp. bei 15 mm Druck 249—253°. Ausbeute 80 g.

Kondensation mit Phthalsäure.

Wird *p*, *p*-Diaminodiphenylmethan entsprechend dem beim Dianisidin beschriebenen Verfahren mit Phthalsäureanhydrid und Wasser gekocht, so scheidet sich im Verlaufe von 10—12 Stunden ein Pulver aus, das in Säuren und Basen sowie in Äther und Alkohol unlöslich ist. Zur Reinigung wird aus Nitrobenzol krystallisiert, woraus gelbliche Blättchen vom Schmp. 324° erhalten werden.

[1]) Journ. für prakt. Chem. **59** [2], 167 [1899].

0.1650 g Sbst.: 9.3 ccm N (17°, 718.3 mm). — 0.8827 g Sbst.: 3.87 ccm *n*-HCl (nach Kjeldahl).

$C_{29}H_{18}O_4N_2$. Ber. N 6.11. Gef. N 6.16, 6.16.

Die Substanz ist somit das Diphthalyldiaminodiphenylmethan. Dasselbe Produkt entsteht beim Erhitzen von Diaminodiphenylmethan mit Phthalsäureester im Einschmelzrohr.

Kondensation mit Schwefelkohlenstoff.

5 g Diaminodiphenylmethan und 2 g Schwefelkohlenstoff wurden in 250 ccm Alkohol gelöst und unter gelegentlichem Zufügen einiger Tropfen Schwefelkohlenstoff am Rückflußkühler 18—20 Stunden erhitzt. Allmählich scheidet sich ein unlöslicher Körper ab, der mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht wird (Ausbeute 5.7 g). Zur Reinigung wurde in heißem Dimethylanilin gelöst, aus dem gelbgraue Körner erhalten wurden, die unter Schwärzung bei etwa 205° schmelzen.

0.2769 g Sbst.: 0.7085 g CO_2, 0.1376 g H_2O. — 0.0945 g Sbst.: 10.0 ccm N (17°, 724 mm). — 0.2159 g Sbst.: 0.2034 g $BaSO_4$.

Molekulargewichtsbestimmung in Dimethylanilin: K = 48.4 [1]).

Dimethylanilin	Substanz	Δ
23.37	0.3024	0.225
23.37	0.4774	0.356

$C_{14}H_{12}N_2S$ Ber. C 70.00, H 5.00, N 11.66, S 13.33, M 240.
Gef. » 69.78, » 5.44, » 11.64, » 12.93, » 281, 280.

Die Substanz ist in Pyridin, Anilin und Dimethylanilin löslich, in den üblichen Lösungsmitteln und in Alkalien unlöslich. Ihre Unlöslichkeit in Säuren ist ein weiterer Beweis für ihre Formulierung als cyclischer Diphenylmethanthioharnstoff, denn ein durch Reaktion einer Aminogruppe mit Schwefelkohlenstoff entstehendes Isothiocyanat müßte noch eine freie Aminogruppe enthalten.

3. Diphenyläthanderivate.

Das *p,p*-Diaminodiphenyläthan wird am besten auf folgendem Wege dargestellt. *p*-Nitrobenzylchlorid wird nach Roser [2]) durch alkalisches Zinnoxydul in das *p,p*-Dinitrodiphenyläthan (Schmp. 179°) übergeführt und dieses mit Zinn und Salzsäure zum Diamin vom Schmp. 134—135° reduziert. Ausbeute 65%.

Kondensation mit Phthalsäureanhydrid.

2 g Diaminodiphenyläthan wurden mit 1.5 g Phthalsäureanhydrid und 300 ccm Wasser zwei Tage gekocht, filtriert, mit verdünnter

[1]) Vergl. die folgende Arbeit von Kaufler und Karrer.

[2]) Ann. d. Chem. **238**, 365 [1887].

warmer Salzsäure und Ammoniak gewaschen und aus Nitrobenzol, sodann aus Benzoesäureester krystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt über 330°.

0.1315 g Sbst.: 0.3677 g CO_2, 0.0497 g H_2O. — 0.1020 g Sbst.: 5.9 ccm N (20°, 726.4 mm).

$C_{30}H_{20}O_4N_2$. Ber. C 76.17, H 4.24, N 5.93.
Gef. » 76.25, » 4.24, » 6.31.

Die Substanz ist in Anisol, Nitrobenzol, Dimethylanilin, Benzoesäureester löslich, in den üblichen Lösungsmitteln, in Säuren und Alkalien unlöslich. Es liegt somit das Diphthalyldiaminodiphenyläthan, $\left[.CH_2.C_6H_4.N\genfrac{<}{>}{0pt}{}{CO}{CO}C_6H_4\right]_2$, vor.

Dasselbe Produkt entsteht beim Zusammenschmelzen der berechneten Menge von Diaminodiphenyläthan mit Phthalsäureanhydrid bei 250°.

Kondensation mit Schwefelkohlenstoff.

p,p-Diaminodiphenyläthan wurde in gleicher Weise wie beim Diphenylmethanderivat beschrieben, drei Tage mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff gekocht. Die Ausbeute an Kondensationsprodukt ist sehr gut. Zur Reinigung wurde aus Chinolin mit Alkohol gefällt, bis der konstante Schmp. 272—273° erreicht wurde.

0.1363 g Sbst.: 0.3545 g CO_2, 0.0674 g H_2O. — 0.1005 g Sbst.: 9.9 ccm N (19°, 725 mm). — 0.1350 g Sbst.: 0.1210 g $BaSO_4$.

Molekulargewichtsbestimmung in Chinolin: K = 58.4.

Chinolin	Substanz	Δ (1+0.054)	M
20.78	0.1814	0.184	280.4
20.78	0.3207	0.325	280.5
24.25	0.1496	0.171	213
24.25	0.2738	0.289	231

$C_{15}H_{14}N_2S$. Ber. C 70.86, H 5.51, N 11.03, S 12.60, M 254
Gef. » 70.92, » 5.55, » 10.78, » 12.31, » 251 (im Mittel).

Die Substanz ist in Nitrobenzol und Pyridin wenig löslich, leicht in Chinolin; in Säuren ist sie unlöslich. Nach den Analysenbefunden und ihren Eigenschaften kommt ihr also die Formel eines cyclischen Diphenyläthanthioharnstoffes zu.

Analoge Ringschlußversuche wurden mit *p,p*-Diaminostilben und mit 2.7-Diaminophenanthrenchinon angestellt. Die entstehenden Produkte konnten jedoch wegen ihrer Unlöslichkeit nicht gereinigt werden, und noch weniger war es möglich, ihr Molekulargewicht zu bestimmen[1]).

Zürich, Chemisches Laboratorium des Eidgen. Polytechnikums.

[1]) Die Analysen der Reaktionsprodukte finden sich in der Dissertation von H. Borel. Zürich 1907.

454. F. Kaufler und O. Thien: Über die 2.6- und 2.7-Naphthalindicarbonsäure[1]).

(Eingegangen am 4. Juni 1907.)

Die Darstellung der 2.6- und 2.7-Naphthalindicarbonsäurenitrile geschah nach den Angaben von Ebert und Merz[2]) durch Destillation der Natriumsalze der Sulfosäuren mit Kaliumcyanid. Bei der Destillation erwies es sich als vorteilhaft, nur kleine Quantitäten auf einmal zu verarbeiten. Die Reinigung geschah durch Krystallisation aus Toluol.

1. Die Verseifung der Nitrile.

Die Messung der Verseifungsgeschwindigkeit der Nitrile geschah durch Erhitzen mit Kali in amylalkoholischer Lösung, Absaugen des gebildeten Ammoniaks durch einen Luftstrom, Absorption in verdünnter Säure und Titration. Die Details der Versuchsanordnung sind bereits an anderem Orte[3]) beschrieben, wo auch die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten angegeben ist.

Es wurden jeweils die Isomeren im Thermostaten gleichzeitig verseift, damit genau vergleichbare Resultate sich ergaben.

I. Versuch.
0.7 g Nitril, 300 ccm Amylalkohol, 1.831 g Kalihydrat, T = 120°.

Zeit in Stdn.	Verseifte Menge der Nitrile in Prozenten	
	2.6	2.7
1	21.0	27.8
2	31.8	48.3
3	37.5	57.5
5	45.0	69.5
7	51.0	75.1

II. Versuch.
0.4 g Nitril, 235 ccm Amylalkohol, 1.282 g Kalihydrat, T = 126°.

Zeit in Stdn.	Prozente verseift	
	2.6	2.7
1/2	15.8	16.6
1 1/2	33.7	39.4
2 1/2	42.9	53.2
3 1/2	48.9	62.6
5 1/2	57.8	72.9

III. Versuch.
0.4 g Nitril, 400 ccm Amylalkohol, 3.651 g Kalihydrat, T = 126°.

Zeit in Stunden	Prozente verseift	
	2.6	2.7
1	32.5	31.7
2	51.1	52.4
3	58.9	62.9
4	63.4	70.1
5	66.2	77.4
6	68.4	78.2

---

1) Vergl. Oskar Thien, Dissertation Zürich 1907.

2) Diese Berichte 9, 604 [1876].

3) Kaufler, Zeitschr. für physikal. Chem. 55, 502 [1906].

Das 2.7-Dinitril wird also wesentlich schneller verseift. Zum Vergleich wurden die Geschwindigkeiten bestimmt, mit denen die Verseifung der Nitrile der Benzoldicarbonsäuren verläuft.

Das *o*-Dinitril wurde nach Posner[1]) dargestellt, das *m*-Dinitril nach Barth und Senhofer[2]) und das *p*-Dinitril nach Warren de la Rue und Müller[3]). Auch hier wurden jeweils die Isomeren gleichzeitig verseift; die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

I. Versuch.
0.3 g Nitril, 330 ccm Amylalkohol,
2.655 g Kalihydrat, T = 98.5°.

Zeit in Stdn.	Verseifte Menge in Prozenten *o*	*m*	*p*
½	10.3	29.9	7.5
1	29.6	69.5	20.4
1½	58.4	85.2	30.1
2	67.3	95.0	38.1
3	80.6	99.6	53.5
4	89.2	100	62.5

II. Versuch.
0.3 g Nitril, 335 ccm Amylalkohol,
5.851 g Kalihydrat, T = 98.5.

Zeit in Stdn.	Verseifte Menge in Prozenten *m*	*p*
½	23.9	8.5
1	61.0	22.6
1½	77.4	32.6
2	86.7	41.1
3	97.6	56 7
4	100	75.1

2. Verseifung der Ester.

Aus den Nitrilen wurden durch sechsstündiges Kochen mit einem Überschuß ziemlich konzentrierten, amylalkoholischen Kalis, Übertreiben des Amylalkohols mit Wasserdampf und Fällen des Rückstandes mit Salzsäure die freien Säuren dargestellt und durch Auflösen in Lauge und abermaliges Fällen gereinigt.

Zur Darstellung der Methylester wurden 1.2 g der getrockneten Säure mit 10 g Phosphorpentachlorid gemischt, im Ölbad in einer Retorte langsam auf 130° und nach Beendigung der Reaktion auf 160° erwärmt und ein trockner Luftstrom hindurchgesaugt. Das Phosphorpentachlorid sublimiert in den oberen Teil der Retorte, das Säurechlorid hinterbleibt als sirupöse, beim Erkalten erstarrende Masse. Der Retortenboden wird abgesprengt und das Chlorid ohne weitere Reinigung mit Methylalkohol gekocht, bis Lösung erfolgt ist; beim Erkalten krystallisieren die Ester aus und werden aus Methylalkohol nochmals krystallisiert.

2.6-Naphthalindicarbonsäuredimethylester. Schmp. 191°[4]).

0.1430 g Sbst. (bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel): 0.2745 g AgJ. — 0.1502 g Sbst. (bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel): 0.2847 g AgJ.

$C_{14}H_{12}O_4$. Ber. OCH_3 25.41. Gef. OCH_3 25.34, 25.01.

---

[1]) Diese Berichte **30**, 1696 [1897]. [2]) Diese Berichte **9**, 1481 [1876].
[3]) Ann. d. Chem. **121**, 90 [1862].
[4]) Alle Schmelzpunktsangaben beziehen sich auf abgekürzte (Zincke'sche) Thermometer.

2.7-Naphthalindicarbonsäuredimethylester. Schmp. 135—136°.

0.1406 g Sbst. (nach Zeisel): 0.2683 g AgJ.

$C_{14}H_{12}O_4$. Ber. OCH_3 25.41. Gef. OCH_3 25.19.

Vergleich der Löslichkeiten[1]).

	2.6		2.7	
Lösungsmittel . . .	heiß	kalt	heiß	kalt
Äther	ll	swl	ll	wl
Methylalkohol . .	ll	wl	sll	l
Toluol	ll	wl	sll	l
Chloroform	ll	wl	sll	l
Petroläther	wl	nl	wl	swl
Ligroin	l	wl	ll	wl

Die vergleichende Verseifung geschah durch eine äquivalente Menge methylalkoholischer Kalilauge. Die Kolben wurden im Ostwaldschen Thermostaten bei 37° gehalten und stündlich Proben abpipettiert.

Je 0.8 g Naphthalindicarbonsäureester wurden in 600 ccm Methylalkohol gelöst, die äquivalente Menge $^1/_5$ normaler Kalilauge hinzugefügt und auf 800 ccm aufgefüllt. Bei der Titration, die unter möglichstem Ausschluß von Kohlensäure geschah, diente Phenolphtalein als Indikator.

Zeit in Stunden	Verseifte Menge Ester in Prozenten	
	2.6	2.7
1	43.1	47.0
2	48.4	48.1
3	52.0	52.3
5	59.4	59.5

Zum Vergleich wurden die Methylester der Phthalsäuren untersucht.

Der *o*-Phthalsäureester wurde durch Auflösen in Äther, Ausschütteln mit verdünnter Lauge und mit Wasser, Trocknen mit Natriumsulfat und zweimaliges Fraktionieren gereinigt; die Methylester der Isophthalsäure und Terephthalsäure wurden aus den Silbersalzen mit Jodmethyl dargestellt und durch Krystallisation aus Methylalkohol gereinigt.

---

[1]) l = löslich, ll = leicht löslich, sll = sehr leicht löslich, wl = wenig löslich, swl = sehr wenig löslich, nl = nicht löslich.

1 g Ester in 800 ccm Methylalkohol, T = 30°.

Zeit in Stunden	Verseifte Menge Ester in Prozenten		
	o	*m*	*p*
1	22.4	30.3	34.0
2	28.9	48.0	48.8
3	31.7	58.8	59.6
4	35.9	62.7	62.6
6	40.4	67.1	66.1
8	43.8	70.6	69.9

Bei der Verseifung der Phthalsäureester verhalten sich somit *m*- und *p*-Derivat ganz gleich, die kleine Differenz der Werte für die erste Stunde ist durch geringe Ungleichheiten in den Bedingungen beim Vermischen der Reagentien leicht erklärlich; die langsamere Verseifung des *o*-Derivats beruht wohl auf sterischer Hinderung. Bei der Verseifung der Nitrile wird das *m*-Derivat schneller verseift als das *p*-Derivat, das 2.7-Dinitril schneller als das 2.6-Derivat, es erinnert also die 2.6-Stellung an die *p*-Stellung, die 2.7-Stellung an die *m*-Stellung im Benzol.

Halbnitrile der Naphthalindicarbonsäuren.

2 g Dicyannaphthalin wurden mit einem Äquivalent Kalihydrat und 250 ccm Amylalkohol 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht, hierbei scheidet sich der größte Teil der Nitrilcarbonsäure als Salz ab. Der Amylalkohol wird mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand in heißem Wasser gelöst, filtriert und mit verdünnter Salzsäure gefällt. Nach nochmaliger Umfällung aus verdünnter Lauge wird durch Sublimation in kleinen Portionen gereinigt; selbst bei vorsichtigem Arbeiten findet eine teilweise Verkohlung statt, so daß die Ausbeute um 30—40 % beträgt.

Die Schmelzpunkte beider Halbnitrile liegen über 300° und sind wegen der gleichzeitigen Sublimation und Verkohlung nicht genau zu beobachten.

2.6-Naphthalinnitrilcarbonsäure.

0.1437 g Sbst.: 9.50 ccm N (16°, 719 mm).

$C_{12}H_7O_2N$. Ber. N 7.10. Gef. N 7.30.

2.7-Naphthalinnitrilcarbonsäure.

0.1797 g Sbst.: 11.4 ccm N (17°, 723 mm).

$C_{12}H_7O_2N$. Ber. N 7.10. Gef. N 6.99.

Auch hier ist das 2.6-Derivat in sämtlichen Lösungsmitteln, z. B. Eisessig und Amylalkohol, viel schwerer löslich als das 2.7-Derivat.

Naphthalindicarbonsäurediamide.

Zur Beurteilung des Verseifungsprozesses war es von Wichtigkeit, die Eigenschaften der Säureamide zu kennen, um zu sehen, ob diese Stufe schnell durchlaufen wird. Es zeigte sich, daß die Amide in Amylalkohol unlöslich sind; infolgedessen müßten sie sich ausscheiden, wenn sie bei der Verseifung gleichzeitig in größerer Menge auftreten würden. Da dies aber nicht der Fall ist, ergibt sich, daß diese Stufe schnell durchlaufen wird, man also in erster Annäherung für kinetische Betrachtungen die alkalische Verseifung einer Nitrilgruppe unter den von uns benutzten Bedingungen als einstufige Reaktion betrachten kann.

Die Herstellung der Amide geschah durch Bereitung der Säurechloride in der angegebenen Weise und Verreiben derselben mit konzentriertem Ammoniak unter Zugabe von Eis. Nach einstündigem Stehen wurde abfiltriert und aus Nitrobenzol krystalliert, woraus feinkrystallinische, fast weiße Pulver erhalten wurden. Die Schmelzpunkte liegen über 320°.

2.6-Naphthalindicarbonsäurediamid.

0.1444 g Sbst.: 17.33 ccm N (19°, 734 mm). — 0.1527 g Sbst.: 18.01 ccm N (14°, 723 mm).

$C_{12}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 13.08. Gef. N 13.32, 13.00.

2.7-Naphthalindicarbonsäurediamid.

0.1404 g Sbst.: 16.46 ccm N (16°, 735 mm). — 0.1531 g Sbst.: 18.10 ccm N (20°, 734 mm).

$C_{12}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 13.08. Gef. N 13.10, 13.06.

Das 2.6-Derivat ist viel schwerer löslich.

Naphthalindicarbonsäureanilide.

Die Chloride der Säuren wurden in Anilin eingetragen und zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten schieden sich die Anilide aus, die durch Krystallisation aus Anilin gereinigt wurden.

2.6-Naphthalindicarbonsäuredianilid.

Schöne weiße Blättchen, in heißem Anilin schwer löslich. Schmelzpunkt über 320°.

0.1119 g Sbst.: 8.8 ccm N (20°, 725 mm). — 0.2468 g Sbst.: 17.22 ccm N (20°, 725 mm).

$C_{24}H_{18}O_2N_2$. Ber. N 7.65. Gef. N 7.79, 7.60.

2.7-Naphthalindicarbonsäuredianilid.

Weiße Schüppchen aus Anilin; in der Hitze darin ziemlich löslich. Schmp. 297—298°.

0.2231 g Sbst.: 15.8 ccm N (20°, 726 mm). — 0.2102 g Sbst.: 15.01 ccm N (20°, 726 mm).

$C_{24}H_{18}O_2N_2$. Ber. N 7.65. Gef. N 7.72, 7.79.

Die Versuche, aus den Carbonsäuren und den Amiden Anhydride und Imide darzustellen, blieben erfolglos.

Zürich. Chemisches Laboratorium des Eidgen. Polytechnikums.

---

455. F. Kaufler und U. Karrer[1]): Über 2.7-Derivate des Naphthalins.

(Eingegangen am 4. Juli 1907.)

Die räumliche Auffassung der Naphthalinformel läßt voraussehen, daß bei den 2.7-Derivaten eine beträchtliche gegenseitige Beeinflussung der Substituenten stattfindet und gibt die Möglichkeit eines Ringschlusses an. Aus diesem Grunde wurden nachstehende Versuche mit 2.7-Naphthylendiamin, sowie im Anschluß daran mit 2.7-Aminonaphthol und der Aminonaphtholsulfosäure G(OH:SO_3H:NH_2 1:3:7) vorgenommen.

Diazotierung des 2.7-Naphthylendiamins.

Das 2.7-Naphthylendiamin wurde entsprechend den Angaben von Bamberger und Schieffelin[2]) und Lange[3]) aus dem 2.7-Dioxynaphthalin durch Erhitzen mit Ammoniak dargestellt.

60 g 2.7-Dioxynaphthalin vom Schmp. 186° wurden mit 400 ccm konzentrierten Ammoniaks 10 Stunden im Autoklaven auf 200—250° erhitzt, die Flüssigkeit sodann abgedampft, der Rückstand mit kalter, verdünnter Salzsäure extrahiert und das Diamin mit Lauge gefällt; erst bei nochmaliger Auflösung und Fällung wurde ein reines Produkt erhalten. Ausbeute 14 g. Das alkalische Filtrat der ersten Fällung lieferte beim Ansäuern mit Essigsäure 1.4 g 2.7-Aminonaphthol.

Der Rückstand der Säureextraktion bestand zur Hälfte aus unangegriffenem Dioxynaphthalin, zur Hälfte aus einem dunklen Harze.

Bei der Diazotierung in wäßriger Lösung tritt immer Bildung von Azokörpern ein, außerdem entwickelt sich Stickstoff. Dagegen gelingt die Diazotierung in Eisessig- oder Alkohollösung, insbesondere beim Bromhydrat.

---

[1]) Vergl. Karrer, Dissertation, Zürich 1907.

[2]) Diese Berichte **22**, 1384 [1889].

[3]) Chemiker-Zeitung **1888**, 856.

1 g 2.7-Diamin wird unter gelindem Erwärmen in 30 ccm Eisessig gelöst und mit 3 g Bromwasserstoffsäure von 50 % versetzt, wobei sich das Bromhydrat als weißer Krystallbrei ausscheidet; bei 0° werden 3 g Amylnitrit eingetropft, wodurch sich der Niederschlag alsbald in gelbe, glänzende Nadeln umwandelt, die abfiltriert und mit Äther gewaschen werden.

Noch vorteilhafter ist es, das Diamin in Alkohol zu lösen, da darin das Bromhydrat reichlich löslich ist und sich das Diazoniumbromid rein ausscheidet. Das mit Äther gründlich gewaschene Produkt wird nach einstündigem Stehen im Vakuumexsiccator analysiert; bei längerem Stehen tritt ein Verlust an Stickstoff ein. Die Analyse muß vorsichtig vorgenommen werden, da die Substanz beim Erhitzen und bei Berührung mit konzentrierter Salpetersäure heftig explodiert. Die Analysen stimmen auf ein Dibromhydrat eines einseitig diazotierten Naphthylendiamins, $BrNH_3.C_{10}H_6.N_2Br$.

0.1038 g Sbst.: 12.1 ccm N (19°, 734 mm). — 0.1073 g Sbst.: 12.4 ccm N (19°, 735 mm). — 0.1894 g Sbst.: 0.2127 g AgBr. — 0.1370 g Sbst.: 0.1542 g AgBr.

$C_{10}H_9N_3Br_2$. Ber. N 12.70, Br 48.33.
Gef. » 12.87, 12.80, » 47.78, 47.90.

Zum weiteren Beweise, daß nur eine Aminogruppe diazotiert worden war, wurde das Diazoniumbromid in eine alkoholisch-alkalische Lösung von β-Naphthol eingetragen. Es schied sich ein gelbbrauner Farbstoff aus, der bis zum Verschwinden des Aschengehaltes mit sehr verdünnter kalter Salzsäure gewaschen, in Pyridin gelöst und mit Alkohol ausgefällt wurde. Aus siedendem Anisol wird ein mikrokrystallines Pulver erhalten, das über 300° schmilzt. Der Farbstoff ist wenig löslich in Alkohol, Benzol und Xylol, gut in Anisol und Pyridin. Er ist in verdünnten Alkalien unlöslich, konzentrierte Säuren lösen mit blauvioletter Farbe. Die Analyse stimmt auf ein 7-Amidonaphthalin-2-azo-β-naphthol.

0.1215 g Sbst.: 15.1 ccm N (20°, 728.5 mm).

$C_{20}H_{15}ON_3$. Ber. N 13.42. Gef. N 13.57.

Die Diazotierung des Chlorhydrates in Eisessig führt ebenfalls zu einem einseitig diazotierten Dichlorhydrat. Jedoch ist dieses noch weniger haltbar als das Bromhydrat, so daß die Analyse bereits einen Verlust von 2 % Stickstoff anzeigte.

Durch Kupplung dieses Chlorhydrates mit Dimethylanilin in alkoholischer oder essigsaurer, wäßriger Lösung wird ein dunkelrotbrauner Farbstoff erhalten, der aus Pyridin in glänzenden Blättchen vom Schmp. 259—260° krystallisiert und als 7-Amidonaphthalin-2-azodimethylanilin zu bezeichnen ist.

$C_{18}H_{18}N_7$. Ber. N 19.3. Gef. N 19.4.

Der Farbstoff ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in Benzol und Alkohol, gut löslich in Pyridin und Anisol. Konzentrierte Säuren lösen mit stark violettroter Farbe.

Ringschlußversuche mit 2.7-Naphthylendiamin.

Die Kondensation mit Phosgen in Benzollösung ergab einen grauen Körper, der in sämtlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme der konzentrierten Schwefelsäure unlöslich war; die Analyse des durch Waschen einigermaßen gereinigten Körpers stimmte annähernd auf den Eintritt zweier Carbonylgruppen. Ebenso wurde beim Zusammenschmelzen mit Bernsteinsäure ein vollständig unlösliches Produkt von der angenäherten Zusammensetzung eines Disuccinylderivates erhalten. Die Kondensation mit Oxalsäureester und Bernsteinsäureester führte zu Produkten, die sich bei den Reinigungsversuchen zersetzten. Mit Schwefelkohlenstoff, der in der Diphenylreihe cyclische Thioharnstoffe liefert, wurde ein Kondensationsprodukt erhalten, das in Pyridin leicht löslich, sonst überall unlöslich war und dessen Analyse auf ein Gemisch verschiedener, auch sauerstoffhaltiger Körper deutete.

Dagegen gelang es, ein cyclisches Derivat einer Dicarbonsäure nach dem Verfahren von Koller[1]) durch Erhitzen von 2.7-Naphthylendiamin mit der äquivalenten Menge Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Wasser zu erhalten.

1.5 g 2.7-Naphthylendiamin, 1.4 g Phthalsäureanhydrid und 100 ccm Wasser wurden am Rückflußkühler erhitzt. Bei 60° trat klare Lösung ein, beim weiteren Erhitzen schied sich ein öliges Produkt aus, das allmählich zu einem grauen Pulver zerfiel; nach zweitägigem Kochen wurde die Substanz mit verdünnter Säure und Alkali gewaschen; das Rohprodukt hatte den Schmp. 196°, durch dreimalige Krystallisation aus Dimethylanilin wurde der konstante Schmp. 215° erreicht. Die Analyse beweist, daß ein Monophthalylnaphthylendiamin vorliegt.

0.1494 g Sbst.: 0.4099 g CO_2, 0.0558 g H_2O. — 0.1025 g Sbst.: 8.9 ccm N (17° 724 mm).

$C_{18}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 75.00, H 4.16, N 9.65.
Gef. » 74.89, » 4.19, » 9.40.

Die Substanz bildet gelbliche Körner, die in Dimethylanilin leicht löslich sind, weniger in Nitrobenzol und Chinolin; in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, sowie in Säuren und Alkalien ist die Substanz unlöslich; es beweist das Ausbleiben einer Reaktion beim Behandeln mit Säure und Nitrit und darauffolgendem Zusatz von alkalischer R-Salzlösung die Abwesenheit einer freien Aminogruppe.

[1]) Diese Berichte **37**, 2880 [1904].

Zur Molekulargewichtsbestimmung konnte nur Dimethylanilin verwendet werden, dessen Konstante vorher bestimmt werden mußte.

Das käufliche Dimethylanilin wurde durch dreimalige Fraktionierung gereinigt. Bei den Bestimmungen wurden je 0.25 g[1]) für die im Kühler kondensierte Menge des Lösungsmittels in Abzug gebracht. Die Korrektur für die Veränderung des Quecksilbervolumens[2]) wurde nicht vorgenommen, da sich die betreffenden Zusatzglieder bei Eichung und Bestimmung aufheben.

Bestimmung der Siedekonstante des Dimethylanilins.

Anthrachinon: Mol.-Gew. = 208.

Lösungsmittel	Substanz	Δ	*K*
23.34 g	0.4107 g	0.425	50.15
»	0.7816 »	0.792	49.11
»	1.1136 »	1.118	48.66

Triphenylmethan: Mol.-Gew. = 144.

Lösungsmittel	Substanz	Δ	*K*
21.50 g	0.2928 g	0.272	48.73
»	0.5782 »	0.528	47.90
»	0.9297 »	0.838	47.30

Benzidin: Mol.-Gew. = 184.

Lösungsmittel	Substanz	Δ	*K*
22.80 g	0.2426 g	0.273	47.20
»	0 5041 »	0.582	48.43
»	0.8349 »	0.950	47.74.

Das Mittel aus diesen Werten ergibt als Siedekonstante des Dimethylanilins **K = 48.4**, unter Berücksichtigung der Volumkorrektur erhält man **50.8**. Mangels einer exakten Bestimmung der molekularen Verdampfungswärme ließ sich der theoretische Wert der Siedekonstante nicht berechnen. Eine angenäherte Berechnung läßt sich auf Grund der Formel von Nernst[3]) durchführen. $K = \frac{M \cdot T}{\log T} \cdot 0.00235$, M = Molekulargewicht = 121, T (absolute Siedetemperatur) ist für den hiesigen durchschnittlichen Luftdruck = 463°, somit ergibt sich für K der Wert 49.4.

Eine andere Berechnung, die vom speziellen Wert der Nernstschen Konstanten unabhängig ist, ergibt sich aus dem Vergleich zweier Lösungsmittel, wenn für eines derselben die Siedekonstante bekannt ist; natürlich wird man hierzu möglichst ähnliche Substanzen wählen. Man erhält die Relation

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{M_1 T_1}{M_2 T_2} \cdot \frac{\log T_2}{\log T_1}$$

für Substanzen, deren Siedepunkte nicht mehr als 30° differieren, wird $\frac{\log T_2}{\log T_1}$ praktisch gleich 1, d. h. sogar die sonst oft ganz unbrauchbare Formel von Trouton gibt nach der Vergleichungsmethode richtige Werte.

---

[1]) Biltz, Molekulargewichtsbestimmung.

[2]) Luther-Ostwald, Physikochemische Meßmethoden.

[3]) Nachrichten der Kgl. Ges. d. Wiss., Göttingen 1906 S. 1.

Man erhält so durch Vergleich mit Nitrobenzol (K = 50.2, M = 123, T = 485) für Dimethylanilin den Wert 47.7, durch Vergleich mit Chinolin (K = 56.2, M = 129, T = 512) für Dimethylanilin 48.5.

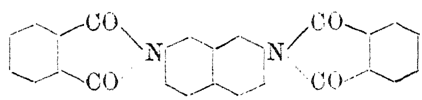
Molekulargewichtsbestimmung des Phthalylnaphthylendiamins.

Dimethylanilin	Substanz	Δ	M	K
22.85 g	0.2236 g	0.168	282	48.4
22.85 »	0.4603 »	0.347	281	—
22.85 »	0.7127 »	0.506	298	—
21.40 »	0.2198 »	0.160	311	—
21.40 »	0.4230 »	0.300	312	—

$C_{18}H_{12}O_2N_2$. Ber. 288. Gef. im Mittel 297.

Es ist somit die monomolekulare Form erwiesen.

Weiterhin wurde zum Vergleich das Diphthalylderivat von der Formel



analog, wie Bandrowsky[1]) und Gabriel[2]) zum Diphthalylbenzidin gelangt waren.

Das 2.7-Naphthylendiamin wird mit einem kleinen Überschusse von Phthalsäureanhydrid unter Umrühren langsam auf 250° erhitzt und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis kein Wasser mehr entwich. Die fein gepulverte Schmelze wurde mit kaltem, verdünntem Ammoniak gewaschen und aus Nitrobenzol und Anisol krystallisiert, wobei der konstante Schmp. 306° erreicht wurde.

0.1191 g Sbst.: 0.3265 g CO_2, 0.0393 g H_2O. — 0.1292 g Sbst.: 0.3518 g CO_2, 0.0474 g H_2O. — 0.1024 g Sbst.: 6.3 ccm N (16°, 727.3 mm).

$C_{26}H_{14}O_4N_2$. Ber. C 74.61, H 3.38, N 6.70.
Gef. » 74.77, 74.26, » 3.70, 4.10, » 6.86.

Das Produkt bildet, entsprechend dem analogen Benzidinderivat, grünlichgelbe, glänzende Blättchen. Es ist wesentlich löslicher als das Monophthalylderivat, so löst es sich in Pyridin, Anisol, weniger in Xylol und hochsiedendem Ligroin. Es ist in Säuren und Alkalien unlöslich. Die so verschiedenen Löslichkeitseigenschaften beweisen ebenfalls, daß Mono- und Diderivat eine verschiedene Konstitution haben, sonst sollte das Monoderivat leichter löslich sein als das Diderivat.

Ferner wurden Versuche unternommen, mittels der Azogruppe eine Verbindung der Kerne des Naphthalins herbeizuführen; für den

[1]) Diese Berichte 17, 1181 [1884]. [2]) Diese Berichte 11, 2262 [1878].

aus der Diazo-G-Säure beim Alkalisieren erhaltenen Farbstoff ist ja von Täuber und Walden[1]) eine derartige Formel zur Diskussion gestellt worden.

Diazotierung des 2.7-Aminonaphthols.

Aus dem technischen Aminonaphthol von Sandoz wurde durch Extraktion mit siedendem Anisol rein weißes Aminonaphthol gewonnen.

Die Diazotierung läßt sich hier auch in wäßriger Lösung gut durchführen, das Produkt aus alkoholischer Lösung scheint aber etwas reiner zu sein.

3 g 2.7-Aminonaphthol wurden in 100 ccm Alkohol gelöst, mit 2 g konzentrierter Salzsäure versetzt und mit 4.5 g Amylnitrit diazotiert; es scheidet sich das in Alkohol fast unlösliche Diazoniumchlorid aus, das mit Alkohol und Äther gründlich gewaschen wird. Zur Charakterisierung wurde das Kupplungsprodukt mit Dimethylanilin in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas Essigsäure dargestellt. Es scheidet sich ein braunroter Farbstoff ab, der in Pyridin, Anilin und Dimethylanilin leicht löslich ist, weniger in Nitrobenzol und Anisol. Säuren lösen rot, Alkalien gelb. Die Reinigung erfolgt durch Lösen in Pyridin und Fällen mit Alkohol.

Es liegt in der Substanz das 7-Oxynaphthalin-2-azodimethylanilin vor.

0.1373 g Sbst.: 18.6 ccm N (20°, 724 mm).

$C_{18}H_{17}ON_3$. Ber. N 14.44. Gef. N 14.70.

Da die Möglichkeit vorlag, daß bei der Kupplung des 2.7-Diazonaphthols mit sich selbst ein Ringschluß stattfindet, wurde diese Reaktion untersucht. Es zeigte sich aber, daß der entstehende Azokörper, der nur sehr schwer zu reinigen ist, dimolekular ist.

Das in der beschriebenen Weise bereitete Diazoniumchlorid aus 2.7-Aminonaphthol wurde in verdünnte Sodalösung eingetragen, der sich ausscheidende rotbraune Körper wurde nach einiger Zeit filtriert, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und mehrfach aus Pyridin mit Alkohol ausgefällt.

Der Farbstoff bildet amorphe, rote Flocken, die über 330° schmelzen, in Pyridin, Nitrobenzol und Anisol leicht, in Toluol und Xylol schwer löslich sind, sich in Alkalien einigermaßen leicht lösen, nicht aber in Säuren.

0.1319 g Sbst.: 0.3398 g CO_2, 0.0512 g H_2O. — 0.1444 g Sbst.: 0.3701 g CO_2, 0.0531 g H_2O. — 0.1097 g Sbst.: 17.4 ccm N (26°, 725.5 mm). — 0.0785 Sbst.: 12.2 ccm N (25°, 725 mm).

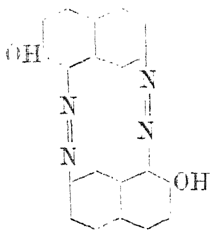
---

[1]) Diese Berichte **29**, 2268 [1896].

0.5359 g erhöhten den Siedepunkt von 21.4 g Pyridin von 0.194°. K = 28.

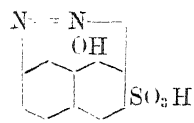
$C_{20}H_{12}O_2N_4$. Ber. C 70.55, H 3.56, N 16.47, M 340.
Gef. » 70.26, 69.90, » 4.36, 4.12, » 16.73, 16.43, » 301.

Die Substanz enthält also zwei Naphthalinkerne, und es kommt ihr aller Wahrscheinlichkeit nach folgende Formel zu:



Der Versuch, diazotiertes 2.7-Naphthylendiamin mit sich selbst zu kuppeln, ergab unentwirrbare Gemische wechselnder Bruttozusammensetzung, in denen anscheinend ein teilweiser Ersatz von Aminogruppen durch Hydroxyl eingetreten war, da die Produkte immer sauerstoffhaltig waren.

Mit Rücksicht auf den Befund beim 2-Amino-7-Naphthol wurde noch angestrebt, die Molekulargröße des von Täuber und Walden beschriebenen Farbstoffes zu bestimmen, der aus Diazo-G-Säure beim Alkalisieren entsteht, und dem sie die Formel



zuschreiben. Wir können die experimentellen Angaben der genannten Autoren in jeder Weise bestätigen. Die Analyse der freien Säure stimmte auf die Formel $(C_{10}H_6N_2O_4S)_x$.

0.1202 g Sbst.: 0.2110 g CO_2, 0.0271 g H_2O. — 0.1324 g Sbst.: 12.8 ccm N (16°, 735 mm).

$C_{10}H_6O_4N_2S$. Ber. C 47.97, H 2.42, N 11.20.
Gef. » 47.87, » 2.53, » 10.87.

Das Natriumsalz wurde durch Auflösen in Natronlauge, Filtrieren und Versetzen des eingeengten Filtrats mit Alkohol gewonnen.

0.1140 g Sst.: 10.2 ccm N (16°, 733 mm). — 0.1062 g Sst.: 0.0276 g Na_2SO_4. — 0.1395 g Sbst.: 0.0365 g Na_2SO_4.

$C_{10}H_5O_4N_2SNa$. Ber. N 10.29, Na 8.42.
Gef. » 10.00, » 8.48, 8.45.

Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes ergab beim Versetzen mit Bariumchlorid ein in Wasser fast unlösliches Bariumsalz, das durch Dekantieren mit heißem Wasser gereinigt wurde.

0.1370 g Sbst.: 0.0524 g $BaSO_4$.

$(C_{10}H_5O_4.N_2S)_2Ba$. Ber. Ba 21.62. Gef. Ba 22.51

Die Löslichkeitseigenschaften der Säure und der Salze vereitelten die Bestimmung des Molekulargewichtes; immerhin spricht die Schwerlöslichkeit des Bariumsalzes eher für eine Disulfosäure, also für ein

Produkt ähnlicher Konstitution wie das aus dem 2.7-Aminonaphthol erhaltene; auch die Tendenz des Natriumsalzes, kolloidale Lösungen zu geben, erinnert an die Tetrazofarbstoffe. Es ist aber wohl hier die dimolekulare Formel als die wahrscheinlichere zu bezeichnen.

Die Reduktion, die nach dem D.R.-P. 92012 zu der 2.7-Diamino-1-Naphthol-3-Sulfosäure führt, ist mit Natriumhydrosulfit[1]) besonders bequem auszuführen. Man reduziert in wäßriger, neutraler Lösung unter Erwärmen; die klare, gelbe Lösung scheidet beim Erkalten kleine, gelbliche Krystalle aus, die schwer in Säuren, leicht in Alkalien löslich sind; die alkalischen Lösungen oxydieren sich leicht an der Luft. In Wasser ist die Substanz fast unlöslich.

0.1310 g Sbst.: 13.5 ccm N (16°, 724 mm).

$C_{10}H_{10}O_4N_2S$. Ber. N 11.02. Gef. N 11.24

Zürich, Chem. Laboratorium des eidgen. Polytechnikums.

---

456. F. Kaufler und E. Bräuer: Zur Kenntnis der Periderivate des Naphthalins[2]).

(Eingegangen am 4. Juli 1907.)

Über die gegenseitige Beeinflussung von Substituenten in der 1.8-Stellung liegt mit Ausnahme der bekannten Ringschließungen relativ wenig Material vor; genau untersucht ist nur die Verbindung, die eine Sulfogruppe gegenüber dem Eintritt eines Azokomplexes ausübt; so entsteht nach Gattermann und Schulze[3]) aus 1-Naphthol-5-Sulfosäure beim Kuppeln mit Diazoniumverbindungen nicht die zu erwartende *p*-(4)-Azoverbindung, sondern die Azogruppe tritt in die *o*-(2)-Stellung zum Hydroxyl; ferner ist bekannt, daß die 2-Naphthol-8-sulfosäure wesentlich langsamer kuppelt als die 2-Naphthol-6-Sulfosäure. In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß geprüft, den die Nitrogruppe gegenüber einem in Peristellung eintretenden Azorest ausübt.

Zu diesem Zweck wurde das bisher noch nicht beschriebene 1-Nitro-5-Naphthol dargestellt. Als Kupplungskomponente wurde diazotiertes *p*-Nitranilin verwendet. Es erwies sich, daß die Nitrogruppe ähnlich, aber viel schwächer wirkt als die Sulfogruppe; die Bildung des *p*-Azoderivates wird nicht vollständig verhindert, sondern nur

---

[1]) Grandmougin, diese Berichte **39**, 2494 [1906].

[2]) Vergl. Bräuer, Dissertation, Zürich 1907.

[3]) Diese Berichte **30**, 50 [1897].

verzögert, so daß erhebliche Mengen des *o*-Derivates entstehen. Die Disazoverbindung entsteht nur in ganz untergeordnetem Maße, kann aber aus dem *p*-Azoderivate durch Kuppeln unter geeigneten Bedingungen erhalten werden. Das 5-Nitro-1-Naphthol steht also mit Bezug auf die Kupplung etwa in der Mitte zwischen dem 1-Naphthol und der 1-Naphthol-5-Sulfosäure.

Weiter wurde untersucht, ob die Angabe von Clausius[1]), daß das 2.7-Dioxynaphthalin beim Kuppeln nur ein Monoazoderivat liefert, im Sinne der Unmöglichkeit einer Disazoverbindung oder nur als sterische Verhinderung aufzufassen ist. Es zeigte sich, daß bei geeigneter Wahl der Kupplungskomponente [2]) auch ein Disazoderivat, allerdings in geringerer Menge, entsteht; es hindert also der bereits eingetretene Azokomplex den Eintritt des zweiten.

Dagegen gelang es nicht, mehr als eine Nitrosogruppe einzuführen; die Nitrierung jedoch liefert glatt ein Dinitroderivat, was mit der leichten Bildung des 1.8-Dinitronaphthalins aus Naphthalin übereinstimmt.

1. Derivate des 1.5-Nitronaphthols.

Die Darstellung des 1.5-Nitronaphthols geschah durch Verkochung des diazotierten 1-Nitro-5-Naphthylamins. Für die Herstellung des 1-Nitro-5-Naphthylamins sind 3 Methoden angegeben: 1. Die direkte Nitrierung nach Meldola und Streatfeild[3]); diese liefert nur geringe Mengen eines harzigen und schwer zu reinigenden Produktes. 2. Die partielle Reduktion des 1.5-Dinitronaphthalins mit Schwefelammonium nach den Angaben von Beilstein und Kuhlberg[4]); das Dinitronaphthalin wird am vorteilhaftesten nach der Vorschrift von Gassmann[5]) bereitet, die Friedländersche Vorschrift[6]) erwies sich im vorliegenden Falle als weniger praktisch. 3. Nach den Angaben von Nietzki und Zübelen[7]) wurde Naphthionsäure acetyliert, nitriert und durch Kochen mit Schwefelsäure von 25 % die Acetyl- und Sulfogruppe abgespalten, wodurch direkt das Sulfat des 1.5-Nitronaphthylamins erhalten wird. Die zwei letztgenannten Methoden ergeben ein Produkt von gleicher Qualität, die dritte ist für die Darstellung größerer Mengen am bequemsten.

---

[1]) Diese Berichte **23**, 517 [1890].

[2]) Inzwischen ist der gleiche Befund für Naphthionsäure als Kupplungskomponente von Noelting und Rohrbach gemacht worden. (Sitz.-Ber. d. Schweiz. Chem. Ges. Genf, 16. Februar 1907.)

[3]) Journ. Chem. Soc. **63**, 1055.

[4]) Ann. d. Chem. **169**, 87 [1873].

[5]) Diese Berichte **29**, 1243 [1896].

[6]) Diese Berichte **32**, 3531 [1899].

[7]) Diese Berichte **22**, 451 [1889].

Das fein verriebene Nitronaphthylaminsulfat wurde in verdünnter Schwefelsäure suspendiert und in der Kälte unter Rühren diazotiert; nach zwei Stunden wurde das unangegriffene Sulfat abfiltrirt, um abermals verrieben und diazotiert zu werden. Die aus 50 g Sulfat erhaltene Lösung wird portionenweise in 3 l siedende Schwefelsäure von 25 % eingetragen. Eine Klumpenbildung und Entstehung einer Harzschicht am Boden muß durch fortwährendes Zerdrücken und Abkratzen verhindert werden. Das rohe Nitronaphthol wird abfiltriert, mit verdünnter (ca. 5-proz.) Natronlauge ausgekocht, mit Säure gefällt und aus Wasser krystallisiert. Die Ausbeute beträgt etwa 30 %. Es bildet dunkelgelbe Krystalle vom Schmp. 165°, die in Toluol und Eisessig leicht, in Alkohol und Äther mäßig, in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser und Ligroin wenig löslich sind. Die Lösungen in Alkali sind gelbbraun.

0.1465 g Sbst.: 0.3406 g CO_2, 0.0478 g H_2O. — 0.2044 g Sbst.: 14.8 ccm N (23°, 727 mm). — 0.2087 g Sbst.: 15.0 ccm N (23°, 727 mm).

$C_{10}H_7O_3N$. Ber. C 63.49, H 3.70, N 7.42.

Gef. » 63.10, » 3.73, » 7.75, 7.70.

Das Acetylderivat wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten und krystallisiert aus verdünntem Alkohol oder Ligroin in Nadeln vom Schmp. 114°.

0.1964 g Sbst.: 11.4 ccm N (21°, 711 mm).

$C_{12}H_9O_4N$. Ber. N 6.06. Gef. N 6.14.

Das Benzoylderivat wird mit Benzoylchlorid und Natronlauge dargestellt; das harzige Rohprodukt wird mit Alkohol extrahiert, aus dem sich nach dem Einengen und Versetzen mit etwas Wasser gelbliche Nadeln ausscheiden. Durch Krystallisation aus Methylalkohol wird es rein erhalten. Schmp. 109°.

0.1275 g Sbst.: 6.0 ccm N (22°, 729 mm).

$C_{17}H_{11}O_4N$. Ber. N 4.78. Gef. N 5.08.

Um die reichliche Harzbildung zu vermeiden, haben wir das Diazotierungsgemisch drei Wochen bei gewöhnlicher Temperatur belassen, es schieden sich gelbe Flocken aus; durch Krystallisation aus Pyridin wurden gelbe Krystalle vom Schmp. 180° (teilweise Zersetzung) erhalten, die sich bei 195—200° lebhaft zersetzen. Dieser Zersetzungspunkt, ebenso wie die Farbenreaktion (bei Behandlung der alkalischen Lösung mit Zinkstaub tritt Rotfärbung auf) stimmten auf das von Graebe[1]) sowie von Friedländer und Scherzer[5]) auf anderem Wege erhaltene 5-Nitro-4-Nitroso-1-Naphthol, was durch die Analyse bestätigt wurde.

0.1502 g Sbst.: 17.5 ccm N (18°, 739 mm).

$C_{10}H_6O_4N_2$. Ber. N 12.84. Gef. N 13.01.

---

[1]) Diese Berichte **32**, 2877 [1899]. [5]) Chem. Zentralblatt **1900**, I, 409.

Das überschüssige Nitrit hat somit das Nitronaphthol nitrosiert.

Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird ein Acetylderivat erhalten; aus Eisessig Krystalle vom Schmp. 136°.

0.1044 g Sbst.: 10.5 ccm N (16°, 726 mm). — 0.0814 g Sbst.: 8.0 ccm N (16°, 725 mm).

$C_{12}H_8O_5N_2$. Ber. N 10.76 Gef. N 10.65, 10.47.

Kupplung des 5-Nitro-1-Naphthols mit *p*-Nitrobenzol-diazoniumchlorid.

Das Nitronaphthol wurde in der berechneten Menge Natronlauge von 10 % gelöst und unter Kühlen und Rühren die Diazolösung einfließen gelassen. Die Mengenverhältnisse der entstehenden Produkte sind nahezu identisch, ob 1 oder 3 Moleküle Diazoverbindung angewendet werden.

Das Gemisch färbt sich nach Ausscheidung eines festen Körpers graubraun. Nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur — längeres Stehen bewirkt keine weitere Änderung — wird angesäuert, filtriert und bei 100° getrocknet. Aus 2 g Nitronaphthol werden 3 g rohes Kupplungsprodukt erhalten. Man extrahiert mit je 50 g Toluol. Die zwei ersten Extrakte sind dunkelrot gefärbt, die nächsten werden bald schwach gefärbt. Es hinterbleibt ein in Toluol sehr schwer löslicher Rückstand, der aus heißem Nitrobenzol in stark glänzenden, roten Krystallen erhalten wird. Zersetzungspunkt 252—260°. Die Analyse ergab, daß ein Nitrobenzol-azo-Nitronaphthol vorliegt.

0.1275 g Sbst.: 20.0 ccm N (22°, 721 mm).

$C_{16}H_{10}O_5N_4$. Ber. N 16.56. Gef. N 16.75.

Die Substanz ist in Äther und Petroläther unlöslich, sehr wenig löslich in heißem Toluol und Xylol, ziemlich in heißem Anisol und noch leichter in Nitrobenzol; sie löst sich in kaltem Alkali.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist violett und entspricht genau jener der 4-Azo-1-Naphtholderivate, z. B. des *p*-Sulfobenzol-4-Azo-1-Naphthols (α-Naphtholorange). Die vorliegende Substanz ist also das *p*-Nitrobenzol-4-azo-5-Nitro-1-naphthol.

Aus den ersten zwei Toluolextrakten scheidet sich nach etwa einem Tage ein Körper aus, der sich in Schwefelsäure mit blauer Farbe löst, und welcher der Hauptmenge nach aus dem Disazoderivat besteht; von dieser Substanz entsteht nur etwa ½ % der Gesamtmenge. Aus Aceton oder Benzol werden dunkle Krystalle vom Schmp. 265° erhalten, die sich in Schwefelsäure grün lösen und reines Disazoderivat sind; eine ausgiebigere Darstellungsmethode ist auf indirektem Wege möglich (s. unten). Die Toluolmutterlauge wird mit der dritten und vierten Extraktion eingeengt; der sich ausscheidende Niederschlag wird

aus Benzol in Krystallen vom Schmp. 210° und Zersetzungspunkt 235° erhalten. Die Analyse ergab, daß ein dem vorhin beschriebenen isomeres Azoderivat vorliege.

0.0600 g Sbst.: 8.9 ccm (16°, 726 mm).

$C_{10}H_6O_5N_4$. Ber. N 16.56. Gef. 16.47.

Die Substanz ist in Alkohol und Chloroform löslich, leicht in Toluol und Anisol und besonders in Nitrobenzol. Durch ihre Löslichkeit in Äther unterscheidet sie sich vom 4-Derivat. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit roter Farbe, identisch mit jener der *o*-Azoderivate des α-Naphthols, z. B. des β-Naphthochinonphenylhydrazons.

Es liegt also das *p*-Nitrobenzol-2-azo-5-Nitro-1-naphthol vor. Das Natriumsalz ist in Wasser löslich, in starkem Alkali unlöslich. Die Nitrogruppe begünstigt also den Azophenoltypus gegenüber dem Chinonhydrazontypus (β-Naphthochinonphenylhydrazon ist alkaliunlöslich).

Auf diesem Verhalten gegen Alkali beruht eine andere Trennungsmethode der Kupplungsprodukte. Das alkalische Kupplungsgemisch wird direkt filtriert, und der Niederschlag so lange mit kalter zweiprozentiger Natronlauge gewaschen, bis die Filtrate nur mehr schwach violett gefärbt sind; sie werden eingeengt, mit dem ersten Filtrat vereinigt und mit Salzsäure ausgefällt; der Niederschlag besteht hauptsächlich aus dem *o*-Azoderivat, dem etwas *p*-Derivat beigemischt ist; man löst in heißem Nitrobenzol, beim Erkalten krystallisiert das *p*-Derivat aus, und aus der Lösung kann mit Petroläther das *o*-Derivat ausgefällt werden, das durch Krystallisation aus Benzol rein gewonnen wird. Der in der verdünnten Lauge unlösliche Rückstand wird nunmehr mit fünfprozentiger Lauge ausgekocht, bis die Lösungen nur mehr schwach violett sind; der geringe Rückstand ist hauptsächlich Disazoderivat; die Lösungen werden mit Säure gefällt und das *p*-Derivat durch Krystallisation aus Nitrobenzol gereinigt.

Es entsteht aus der Kupplung etwa 10 % *o*-Derivat, als Hauptmenge das *p*-Derivat, etwa ½ % Disazoderivat, und eine ganz geringe Menge eines vierten Körpers, vielleicht eine Diazooxyverbindung.

Zwecks Identifikation des Disazoderivates wurde ein ergiebigerer Weg zu seiner Darstellung gesucht und darin gefunden, daß das *p*-Azoderivat in heißem Alkohol gelöst wird, ein großer Überschuß an Natriumacetat hinzugefügt und nach guter Abkühlung 1¼ Mol. der Diazolösung zugegeben werden; es scheidet sich sogleich das Disazoderivat aus; die Lösung enthält unangegriffenes *p*-Derivat. Man filtriert ab, ohne anzusäuern, wäscht mit verdünntem Alkali und Wasser

und krystallisiert aus Benzol oder Aceton mit Wasserzusatz um. Schmp. 265°.

0.0630 g Sbst.: 12.0 ccm N (26°, 726).

$C_{22}H_{13}O_7N_7$. Ber. N 20.21. Gef. N 20.08.

Die Substanz ist in Benzol und Toluol mäßig löslich, leichter in Anisol und Aceton, sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Alkalien.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grün, von der gleichen Nuance wie jene der 2.4-Disazoderivate des α-Naphthols. Geringe Beimengungen von *p*-Derivat bewirken eine blaue Schwefelsäurereaktion.

2. Derivate des 2.7-Dioxynaphthalins.

Das D. R.-P. 108166, nach welchem durch Kupplung von 2.7-Dioxynaphthalin mit diazotierter Naphthionsäure ein Disazoderivat entsteht, schien einen Gegensatz zur Angabe von Clausius[1]) zu enthalten, nach welcher das 2.7-Dioxynaphthalin nur zur Bildung von Monoazoderivaten befähigt sein soll. Wenn der Clausiussche Befund durch sterische Hinderung erklärbar ist, so mußte es gelingen, mit einem stabilen und schnell kuppelndem Diazokörper ein Disazoderivat zu erhalten. Wir benutzten daher auch hier als Kupplungskomponente diazotiertes *p*-Nitranilin.

4 g 2.7-Dioxynaphthalin wurden in 22 ccm 50-prozentige Kalilauge gelöst, mit 300 ccm Wasser verdünnt und unter Eiskühlung mit einer Diazolösung aus 9 g *p*-Nitranilin gekuppelt. Nach zwei Stunden wird angesäuert, der Farbstoff mit kaltem, dann mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet und mit siedendem Toluol extrahiert. Aus den Lösungen scheiden sich beim Erkalten rotbraune, glasglänzende Blättchen aus, die aus Toluol oder Anisol krystallisiert werden. Zersetzungspunkt 280—285°. Die Analyse beweist, daß dieser Körper das Monoazoderivat ist.

0.1200 g Sbst.: 14.4 ccm N (18°, 732.5 mm). — 0.0939 g Sbst.: 11.4 ccm N (17°, 732.5 mm).

$C_{16}H_{11}O_4N_3$. Ber. N 13.59. Gef. N 13.41, 13.56.

Die Substanz ist in Alkohol, Chloroform, Anisol, Tolulol leicht löslich, weniger in Eisessig, schwer löslich in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser.

Die Schwefelsäurereaktion ist violett.

Der Rückstand der Toluolextraktion — auf 10 g Kupplungsprodukt sind 2 l Toluol erforderlich — wird krystallisiert; längeres Er-

[1]) Diese Berichte **23**, 517 [1890].

hitzen ist zu vermeiden, da Zersetzung eintritt. Die Krystalle werden mit Alkohol und Äther gewaschen, mit Eisessig zur Entfernung der letzten Spuren des Monoazoderivates ausgekocht und nochmals aus Nitrobenzol krystallisiert. Zersetzungspunkt über 300°.

0.1288 g Sbst.: 0.2738 g CO_2, 0.0414 g H_2O. — 0.0870 g Sbst.: 14.4 ccm N (17°, 733 mm). — 0.0920 Sbst.: 14.9 ccm N) 17.5°, 732 mm).

$C_{22}H_{14}O_6N_6$. Ber. C 57.62, H 3.11, N 18.34.
Gef. » 57.95, » 3.25, » 18.50, 18.11.

Das Disnitrobenzolazo-dioxynaphthalin ist löslich in Anisol, Pyridin, Nitrobenzol und Dimethylanilin, schwer in Xylol, fast unlöslich in Toluol und Eisessig; es löst sich in Alkali. Die Schwefelsäurereaktion ist braunrot.

Mit zunehmender Konzentration bei der Kupplung steigt die Menge des Disazoderivates; der beschriebene Ansatz liefert 10%, wird das Gesamtvolum bei der Kupplung von 4 g Dioxynaphthalin auf 150 ccm beschränkt, erhält man 20% Disazoprodukt.

Bei der Kupplung von 2.7-Dioxynaphthalin mit tetrazotiertem Benzidin reagiert ein Molekül Benzidin mit zwei Molekülen Dioxynaphthalin.

Nachdem sich also erwiesen hatte, daß unter geeigneten Bedingungen ein Disazoderivat entsteht, wurde auch die Nitrosierung näher untersucht. Hier konnte der Befund von Clausius bestätigt werden, daß nur ein Monoderivat entsteht; allerdings fanden wir für den Körper etwas andere Eigenschaften. Vorteilhafter als die Nitrosierung in wäßriger Lösung ist die Anwendung von Eisessig.

10 g 2.7-Dioxynaphthalin werden in 40 g Eisessig gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von 10 g Natriumnitrit versetzt; nach dreistündigem Stehen bei 10° wird mit 100 ccm Wasser verdünnt, der ausgeschiedene schwarze Körper filtriert und aus Alkohol krystallisiert. Er beginnt sich bei 230—240° zu zersetzen. Die Schwefelsäurereaktion ist grün.

0.1664 g Sbst.: 11.4 ccm N (20°, 720 mm).

$C_{10}H_7O_3N$. Ber. N 7.40. Gef. N 7.37.

Bei intensiverer Nitrosierung, z. B. mit Amylnitrit im Rohr, entstehen schwarze, unlösliche Substanzen.

Bei der Nitrierung des 2.7-Dioxynaphthalins entsteht glatt ein Dinitroderivat, das jedenfalls als das 1.8-Dinitro-2.7-Dioxynaphthalin anzusprechen ist.

20 g 2.7-Dioxynaphthalin werden in 100 g Eisessig gelöst und ein Gemisch aus 40 g Eisessig und 40 g Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) einfließen gelassen und eine Mischung aus 40 g konzentrierter Schwefelsäure und 40 g Eisessig in der Kälte hinzugefügt. Die dunkle Lösung wird in 500 ccm Wasser gegossen und der gelbbraune Niederschlag aus Anisol krystallisiert, wobei gelbe Krystalle vom Zersetzungspunkt 250° erhalten werden.

0.0980 g Sbst.: 0.1752 g CO_2, 0.0242 g H_2O. — 0.1300 g Sbst.: 13.6 ccm N (19°, 719 mm).

$C_{10}H_6O_6N_2$. Ber. C 48.00, H 2.40, N 11.20.
Gef. » 48.75, » 2.72, » 11.31.

3. Derivate des 2.6-Dioxynaphthalins.

Das 2.6-Dioxynaphthalin wurde durch Kalischmelze aus der 2.6-Naphthalindisulfosäure bereitet und aus Wasser bis zum konstanten Schmp. 215° krystallisiert. Bei der Kupplung mit 3 Molekülen diazotierten *p*-Nitranilins entsteht der Hauptmenge nach ein amorpher Körper, der sich nur in Aceton und Chinolin löst und wahrscheinlich durch gleichzeitige Oxydationswirkung entstanden ist. Bei der Kupplung mit Benzoldiazoniumchlorid entsteht ebenfalls ein analoger Körper. Das alkalische Kupplungsgemisch wird daher direkt filtriert, wobei Monoazoderivat[1]) und der unbekannte Körper in Lösung bleiben. Der Niederschlag wird mit Alkali und Wasser gewaschen, und aus Anisol krystallisiert. Die Substanz bildet rote, glänzende Nadeln, die bei 290° noch nicht geschmolzen sind.

Die Analyse beweist, daß das Disazoderivat vorliegt, das ja auch, entsprechend dem Benzolazo-β-Naphthol, in Alkali unlöslich ist.

0.0745 g Sbst.: 9.95 ccm N (16°, 732 mm). — 0.0926 g Sbst.: 13.3 ccm N (18°, 714 mm).

$C_{22}H_{16}O_2N_4$. Ber. N 15.20. Gef. N 15.20, 15.48.

Die Schwefelsäurereaktion ist kirschrot.

Zürich, Chemisches Laboratorium des Eidgen. Polytechnikums.

---

457. E. Rupp: Notiz zur jodometrischen Bestimmung des Quecksilbers.

(Eingegangen am 11. Juli 1907.)

Vor einiger Zeit hatte ich über eine Bestimmung von Quecksilber[2]) berichtet, nach der das Mercuriion durch alkalische Formaldehydlösung als Metall ausgefällt und durch $^n/_{10}$-Jod wieder in Lösung übergeführt wird. Die Reduktion erfordert Wasserbadtemperatur, wenn direkt mit Alkali gefällt wird, während Zimmertemperatur ausreicht, wenn durch Jodkaliumzusatz eine vorherige Überführung in Quecksilberjodid-Jodkalium herbeigeführt wird. Wie angegeben, genügt

[1]) Dieser Körper wurde inzwischen von Kehrmann, diese Berichte **40**, 1962 [1907], dargestellt.

[2]) Diese Berichte **39**, 3702 [1906].

letzteren Falles eine sehr kurze Reduktionsdauer; nicht besonders war jedoch hervorgehoben worden, daß während derselben kräftig umgeschüttelt werden soll, 1—2 Minuten. Wird dies unterlassen, so können Unterwerte auftreten, indem beim Ansäuern des Reduktionsgemisches mit Essigsäure Quecksilber als Acetat in Lösung geht, welches wohl mit Jodion, hingegen nicht mit Jod reagiert. Es erhellt daraus, daß die Reduktion als Zwischenstufe das Mercurooxyd durchläuft. Gewinnt dieses Zeit sich abzusetzen, so geraten wohl einzelne Partien außer Berührung mit der Formaldehydlösung und bleiben unverändert, während bei inniger Berührung mit dem Reduktionsmittel bezw. bei lebhaftem Schütteln rasch vollständige Reduktion erfolgt.

458. N. Zelinsky: Über Cyclononanon und Cyclononan.

[Aus dem Laboratorium
für Organische und Analytische Chemie der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 11. Juli 1907.)

In der Voraussetzung, daß die höher siedenden Produkte der trocknen Destillation von Sebacinsäure möglicherweise ein Ringketon mit neun Kohlenstoffatomen enthalten, habe ich vor einigen Jahren 1 kg Sebacinsäure der trocknen Destillation mit überschüssigem, frisch gelöschtem Kalk (3 Teile) in kleinen Portionen unterworfen; die dabei erhaltenen Resultate sind bereits kurz mitgeteilt[1]). Die sehr geringen Ausbeuten an Cyclononanon verhinderten zu sehr das Studium dieser Substanz, indem sie die Verarbeitung größerer Mengen des Ausgangsmaterials erforderten. Jedoch in Anbetracht des nicht geringen Interesses, welches in theoretischer Hinsicht das Nonamethylen und seine Derivate darbieten, unternahm ich unlängst aufs neue die trockne Destillation der Sebacinsäure.

Bekanntlich hat sich Calvi[2]) schon vor vielen Jahren mit der trocknen Destillation des Calciumsalzes der Sebacinsäure beschäftigt, konnte aber kein bestimmtes Produkt isolieren. Später hat Petersen[3]) unter den Produkten der trocknen Destillation des sebacinsauren Calciums Propionaldehyd, Önanthol, geringe Mengen Benzol und einen festen Kohlenwasserstoff — Sebacin —, dessen Formel wahrscheinlich $C_{20}H_{18}$ ist, gefunden. Ferner haben Dale und Schor-

[1]) Journ. der Russ. Phys.-chem. Ges. **34**, 847 [1902].

[2]) Ann. d. Chem. **91**, 110. [3]) Ann. d. Chem. **103**, 184.

lemmer[1]), von Sebacinsäure ausgehend, ein dem rohen Suberon ähnliches Destillat erhalten, welches in der Hauptmasse aus Heptan bestand und nur sehr geringe Mengen eines Kohlenwasserstoffs mit dem Schmp. 41—42° und der Siedetemperatur 283—285°, dem sie die Formel $C_{16}H_{32}$ beilegen, enthielt.

Im ganzen habe ich 2 kg Sebacinsäure (ein von Kahlbaum bezogenes Präparat) verarbeitet. Das gesamte Produkt der trocknen Destillation wurde mit Kalilauge bearbeitet und mit Wasserdampf destilliert. Je 1000 g Sebacinsäure lieferten nach der Destillation mit Wasserdampf 125 g Substanz, wovon alles, was bei der Fraktionierung unter gewöhnlichem Druck vor 200° überging, nicht näher untersucht worden ist. Der oberhalb 200° siedende, verhältnismäßig kleinere Anteil wurde bei 14 mm Druck destilliert; was zwischen 87—110° (20 g) überging, wurde auf gewöhnliche Art mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in Gegenwart von Methylalkohol bearbeitet. Nach einigen Tagen wurde das ausgefallene Semicarbazon abgesogen, von dem ihn begleitenden öligen Körper ausgewaschen und dann in trocknem, krystallinischem Zustande mit gesättigter wäßriger Oxalsäurelösung erhitzt. Das solcherweise regenerierte Keton (9 g) wurde mit Wasserdampf destilliert und ging bei der Fraktionierung hauptsächlich zwischen 95—97° (17—18 mm Druck) über.

0.1422 g Sbst.: 0.4016 g CO_2, 0.1536 g H_2O. — 0.1285 g Sbst.: 0.3621 g CO_2, 0.1377 g H_2O.

$C_9H_{16}O$. Ber. C 77.14, H 11.43.
Gef. » 77.02, 76.85, » 12.00, 11.90.

Die Analyse scheint die angegebene Formel dieses Ketons zu bestätigen. Seine übrigen Konstanten sind folgende:

$$\left.\begin{array}{l} n_{22.5} = 1.4412 \\ d_4^{22.5} = 0.8665 \end{array}\right\} \begin{array}{r} \text{Daraus: M.-R.} = 42.68. \\ \text{Ber. für } C_9H_{16}O\text{: M.-R.} = 41.61. \end{array}$$

Die Molekularrefraktion deutet auf ein ziemlich hohes Inkrement für die cyclische Bindung der neun Kohlenstoffatome hin. Ich werde die Bestimmung sämtlicher Konstanten des Cyclononanons wiederholen, sobald es mir in etwas größerer Quantität zur Verfügung stehen wird. Cyclononanon reagiert langsam mit Permanganat; sein Geruch ist angenehm, teilweise an denjenigen des Suberons erinnernd. Ein Teil des aus dem Semicarbazon regenerierten Cyclononanons wurde aufs neue in das Semicarbazon verwandelt, das nach der Krystallisation aus Methylalkohol den Schmelzpunkt ca. 105° besaß. Seine Zusammensetzung wurde durch die Stickstoffbestimmung kontrolliert:

[1]) Ann. d. Chem. **199**, 149.

0.1123 g Sbst.: 21.5 ccm N (23°, 746 mm).
$C_{10}H_{19}N_3O$. Ber. N 21.3. Gef. N 21.16.

Der Übergang zum Alkohol und Nonamethylen.

8 g Cyclononanon wurden mittels Natrium (5.5 g) in wäßrig-ätherischer Lösung über Wasser reduziert. Es wurden über 6 g des betreffenden Alkohols, der bei 15—16 mm Druck zwischen 97—105° überging, erhalten. Derselbe wurde nicht näher untersucht, sondern durch zweistündiges Erhitzen bis 100° mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.96) in das Jodid verwandelt. Letzteres wurde nach dem Abscheiden folgendermaßen reduziert: es wurde in dem zehnfachen Volumen Eisessig, der vorher mit Jodwasserstoffgas gesättigt worden war, gelöst und in diese Lösung allmählich unter Abkühlung mit Wasser Zinkstaub eingetragen. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei sich erwiesen hat, daß nicht alles Jodid in den Kohlenwasserstoff verwandelt wurde, weshalb das Gemisch von Kohlenwasserstoff und Jodid in absolutem Alkohol gelöst und in der Siedehitze noch mit Natrium reduziert wurde. Die Destillation mit Wasserdampf lieferte einen jodfreien Kohlenwasserstoff, aus dem beim Fraktionieren über Natrium eine Hauptfraktion mit der Siedetemperatur 170—172° isoliert wurde. Die Analyse dieses Anteils gab folgende Zahlen:

C_9H_{18}.	Ber. C	85.72,	H 14.28.
C_9H_{20}.	» »	84.38,	» 15.62.
	Gef. »	85.59, 85.78,	» 14.04, 14.06.

$n_{16} = 1.4328$, $d_4^{16} = 0.7733$. Daraus M.-R. = 42.36. Ber. für C_9H_{18} = 41.61.

Man muß also auch im Nonamethylen oder Cyclononan ein bedeutendes Inkrement der Molekularrefraktion — ungefähr 0.7 — annehmen.

Leider erlaubte die Schwierigkeit der Cyclononansynthese mir nicht, diesen Körper in hinreichender Menge herzustellen, um das Nonamethylen und seine Derivate ausführlicher untersuchen zu können. Ich hoffe jedoch, auf dieses Thema noch zurückzukommen. Mit Permanganat reagiert Nonamethylen fast gar nicht; Brom liefert kein direktes Additionsprodukt, sondern ruft sofort Substitution hervor.

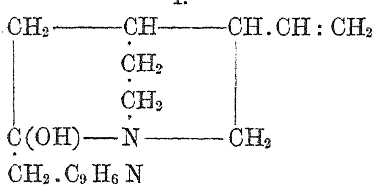
459. Paul Rabe, Über die Umwandlung des Narkotins in Nornarcein; ein Beitrag zur Kenntnis der Chinatoxine[1].

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Jena.]

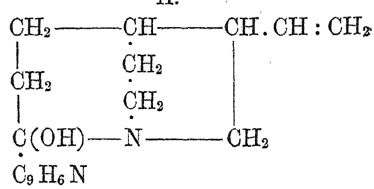
(Eingegangen am 8. Juli 1907.)

Wenn man unbefangen das gesamte experimentelle Material, das sich bei der Konstitutionserforschung der Chinaalkaloide im Laufe der Jahrzehnte angehäuft hat, kritisch verwertet, so sind nicht nur zwei, wie früher an anderer Stelle[2]) ausgeführt wurde, sondern vier Formu-

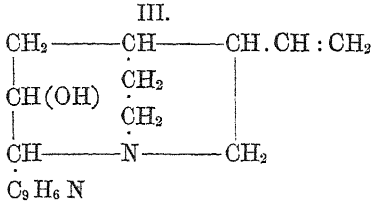
I.



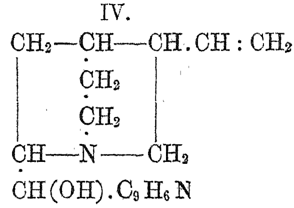
II.



III.



IV.



lierungen für das Cinchonin denkbar. Hiervon halte ich die letzte für die richtige: sie erklärt den Übergang von Cinchonin in Cinchen und weiter die Hydrolyse des Cinchens in Lepidin und Merochinen[3]), sie entspricht dem Zerfall von Isonitrosocinchotoxin in Cinchoninsäure

---

[1]) Für den Ausdruck »Toxine« werde ich in Zukunft nach einem Vorschlage von Hrn. Professor P. Jacobson zur Vermeidung von Verwechselungen den Ausdruck »Chinatoxine« gebrauchen.

[2]) Ann. d. Chem. **350**, 180 [1906]. Man vergleiche auch diese Berichte **40**, 2013 [1907]. Im Referat dieser Arbeit, Chem. Zentralbl. **1907**, II, 74, ist der Inhalt einer Anmerkung infolge eines Versehens entstellt wiedergegeben. Es lautet hier: »Von den beiden Möglichkeiten, das Cinchonin als sekundären, $C_9H_6N.CH(OH).C_9H_{14}N$, oder als tertiären Alkohol, $C_9H_6N.C(OH):C_9H_{15}N$, aufzufassen, scheint die letztere die richtige zu sein.« Statt der letzten Worte muß es heißen: »scheint die erstere die richtige zu sein«.

[3]) W. Koenigs, diese Berichte **23**, 2669 [1890]; **27**, 900, 1501 [1894]; Ann. d. Chem. **347**, 180 [1906].

und das Nitril des Merochinens[1]), sie verdeutlicht endlich die weitgehende Analogie, die zwischen der Umlagerung der Chinabasen in die Chinatoxine einerseits und der Verwandlung von Narkotin in Narcein, von Hydrastin in Methylhydrastein und von Oxykodein in Ketodihydromethylmorphimethin andererseits besteht[2]).

Es erscheint indessen keineswegs ausgeschlossen, daß bei den ersten Eingriffen in das Molekül einer Chinabase noch völlig unbekannte Umlagerungen eintreten könnten. Ich habe daher zur weiteren Begründung der Formel IV das Studium der Oxydationsvorgänge wieder aufgenommen[3]). Außerdem halte ich eine vergleichende Untersuchung über den Mechanismus der oben erwähnten Umwandlungen von Hydraminen in Ketonbasen für notwendig[4]).

In der vorliegenden Mitteilung soll über die Umwandlung des Narkotins in eine Ketonbase berichtet werden.

---

[1]) Rabe, Ann. d. Chem. **350**, 180 [1906]; Rabe und Ritter, diese Berichte **38**, 2770 [1905] Die Auffindung und Erklärung dieses Zerfalles bedeutet ebenso wie die Entdeckung der Chinatoxine durch v. Miller und Rhode einen Abschnitt in der neueren Bearbeitung der Chinalkaloide. Die durch jenen Zerfall notwendig gewordene Abänderung der früher von v. Miller und Rhode vertretenen Ansicht über die Stellung der Carbonylgruppe in den Chinatoxinen hat zu neuen Überlegungen und Versuchen geführt. Hieran haben sich auch K. Bernhart und J. Ibele, diese Berichte **40**, 648, 2873 [1907], einerseits, G. Rhode und A. Antonaz, diese Berichte **40**, 2329 [1907], andererseits beteiligt. Sie haben sich bemüht, die von mir bewiesene Cinchotoxinformel durch weitere Versuche zu stützen. Auf diese Arbeiten werde ich später in einer zusammenfassenden Abhandlung zurückkommen.

[2]) Diese Berichte **40**, 2013 [1907], Fußnote 2.

[3]) Es wurde auch schon eine neue Verbindung, ein Einwirkungsprodukt von Salpetersäure auf Cinchonin beschrieben (Rabe und Ackermann, diese Berichte **40**, 2016 [1907]). Ein anderes Oxydationsprodukt haben wir mit Hilfe von Chromsäure gewonnen. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in rhombischen Blättchen oder Nädelchen von schwach gelblicher Farbe. Schmp. 126—127°. Die Verbindung besitzt die Zusammensetzung $C_{19}H_{20}ON_2$; sie unterscheidet sich vom Cinchonin in charakteristischer Weise durch ihre Fähigkeit, ein Oxim zu bilden. Hierüber wird Hr. Ackermann in seiner Dissertationsschrift Näheres mitteilen. Versuche zur Gewinnung der entsprechenden Verbindungen aus den andern Chinaalkaloiden und ans dem Cinchonin sind von den HHrn. Fr. Braasch und W. Naumann in Angriff genommen.

[4]) Hierzu gehören auch Versuche zur Rückverwandlung der Chinatoxine in bicyclische Verbindungen. Solche Versuche habe ich schon vor Jahren (diese Berichte **37**, 1674 [1904]) im Anschluß an die Arbeiten über die Umlagerung von 1.5-Diketonen in cyclische Ketonalkohole ausgeführt, allerdings mit negativem Erfolg. Siehe auch W. Koenigs, diese Berichte **40**, 2875 [1907].

Das Narkotinjodmethylat geht nach den Erfahrungen Rosers[1]) durch Erhitzen mit Alkalien in ein anderes Opiumalkaloid, das Narcein, über. Diese Reaktion ist ein Analogon zur Überführung des Cinchoninjodmethylats in Methylcinchotoxin: in beiden Fällen wird die Ringöffnung begleitet von dem Verschwinden eines alkoholischen Hydroxyls und dem gleichzeitigen Auftreten einer Ketongruppe; beim Narkotin geht dieser Ketonbildung natürlicherweise eine hydrolytische Aufspaltung des Lactonringes voraus.

Eine zweite vollständig analoge Veränderung erfährt das Cinchonin beim Kochen mit verdünnter Essigsäure[2]):

Cinchonin ⟶ Cinchotoxin.

Es fragt sich, ob unter diesen Bedingungen auch aus Narkotin eine Ketonbase hervorgeht. Das ist in der Tat der Fall. Aber neben der Ketonbase treten noch andere Produkte auf, so daß hier verwickeltere Verhältnisse wie bei den Chinaalkaloiden vorliegen. Das Resultat der bisher angestellten Versuche läßt sich kurz durch folgendes Schema

Narkotin ⟶ Gnoskopin ⟶ Ketonbase (Nornarcein)
Narkotin ⟶ Gnoskopin ⟶ Kotarnin + Mekonin

veranschaulichen.

Als erstes Reaktionsprodukt erscheint das Gnoskopin, das von Smith[3]) bei der Aufarbeitung der Opiummutterlaugen aufgefunden und später als ein Isomeres des Narkotins erkannt worden ist. Über sein optisches Verhalten habe ich in der Literatur keine Angaben finden können. Es ist inaktiv und dürfte demnach durch Racemisierung aus dem Mutteralkaloid entstehen. Um diese Auffassung zu stützen, soll das Gnoskopin nach verschiedenen Richtungen hin genauer untersucht werden. Erst nach Abschluß dieser Versuche wird man der Frage näher treten können, ob das Gnoskopin wirklich, wie angenommen, die Rolle eines Zwischenprodukts spielt. Daran ist aber kaum zu zweifeln, da reines Gnoskopin beim Behandeln mit verdünnter Essigsäure sowohl Ketonbase wie Kotarnin und Mekonin liefert,

Neben dem Gnoskopin entsteht unter Aufnahme von einem Molekül Wasser eine Ketonbase. Sie kann leicht in das Jodmethylat des

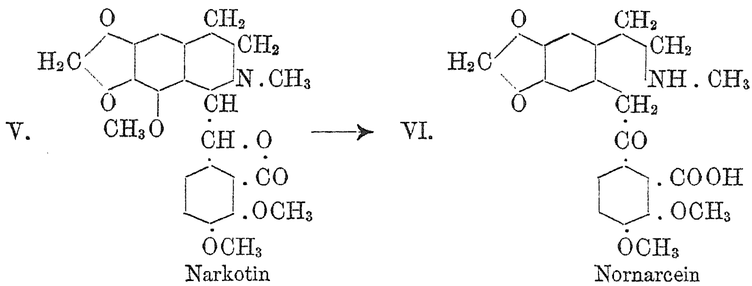
---

[1]) Ann. d. Chem. **247**, 167 [1888]. Freund und Frankforter, Ann. d. Chem. **277**, 57 [1893].

[2]) v. Miller und Rhode, diese Berichte **27**, 1187, 1279 [1894]; **28**, 1056 [1895].

[3]) Pharm. Journ. Trans. [3] **9**, 82 [1878].

Narceinmethylesters übergeführt werden und ist dementsprechend wohl zweckmäßig als Nornarcein



zu bezeichnen.

Endlich treten unter den Reaktionsprodukten, wie man von vornherein erwarten mußte, die bekannten Bruchstücke des Narkotins, Kotarnin und Mekonin, auf. Bei ihrer Bildung ist das Nornarcein nicht direkt beteiligt. Denn, wie durch einen besonderen Versuch festgestellt wurde, wird das Nornarcein durch verdünnte Essigsäure im Unterschiede zu Narkotin und Gnoskopin nicht weiter gespalten; es gleicht daher in dieser Beständigkeit dem Cinchotoxin.

Der Vergleich der Spaltungen beim Narkotin und Cinchonin hat also ergeben: Beide Alkaloide erleiden unter dem Einflusse von verdünnter Essigsäure die Umwandlung in eine Ketonbase. Daneben vollzieht sich allein beim Narkotin noch eine zweite tiefer eingreifende Reaktion, der Zerfall in zwei Bruchstücke. Keine Beobachtung spricht gegen die Annahme, daß die im Narkotin oder richtiger in seinen Alkalisalzen vorhandene Atompruppe

$$>N.CH.\dot{C}H(OH).$$

auch im Cinchonin vorkommt.

Experimentelles.

Einwirkung von verdünnter Essigsäure auf Narkotin.

43 g Narkotin wurden mit 95 g Eisessig und 500 ccm Wasser 72 Stunden bei einer Ölbadtemperatur von 105—110° erhitzt. Die erkaltete Reaktionsflüssigkeit wurde mit Natronlauge (1 : 3) bis zur neutralen Reaktion versetzt. Es schied sich neben unverändertem Narkotin ein Gemenge von Gnoskopin, von dem bisher noch nicht beschriebenen Nornarcein und von Mekonin ab. Die Trennung dieser vier Verbindungen ist keine ganz leichte; sie läßt sich auf Grund folgender Eigenschaften der einzelnen Substanzen bewerkstelligen. Nur Nornarcein und Mekonin lösen sich bei Zimmertemperatur in Normalnatronlauge. Aus dieser Lösung fällt Kohlensäure allein das

Nornarcein, während sich das Mekonin als Lacton auf Zusatz von Mineralsäure zur Mutterlauge allmählich abscheidet. Die in verdünntem Alkali unlöslichen Produkte Narkotin und Gnoskopin unterscheiden sich von einander durch ihre Löslichkeit in Alkohol, da das Gnoskopin selbst von kochendem Alkohol nur wenig aufgenommen wird und das Narkotin sich in heißem Alkohol relativ leicht, in kaltem schwer löst.

Die oben erwähnte neutrale, von den beschriebenen vier Verbindungen befreite Reaktionsflüssigkeit trübt sich durch Zusatz von überschüssiger Natronlauge (1 : 1) milchig und allmählich setzt sich das Kotarnin in Form derber Krystalle ab.

Es wurden so erhalten aus 43 g Narkotin:

9 g	unverändertes Narkotin (Schmp. 174°)
4 »	Gnoskopin (Schmp. 228—233°)
6 »	Nornarcein
9 »	Kotarnin (Schmp. 133°)
7 »	Mekonin (Schmp. 102—103°)
35 g	

Der Verlust von ca. 8 g erklärt sich hauptsächlich durch Bildung harziger Substanzen.

Nornarcein, $C_{22}H_{25}O_8N$.

Diese bisher nicht beschriebene Ketonbase (Formel VI) ist optisch inactiv. Sie gleicht vollkommen dem Narcein. Aus ihrer alkalischen Lösung wird sie durch Kohlensäure in farblosen, weichen, seidenglänzenden, verfilzten Nädelchen abgeschieden, die lufttrocken 3 Mol. Krystallwasser enthalten und in diesem Zustande auffallenderweise keinen konstanten Schmelzpunkt zeigen: verschiedene Präparate schmolzen neben einander am gleichen Thermometer erhitzt zwischen 205° und 222° unter Zersetzung. Beim Erhitzen auf 105° gibt die krystallwasserhaltige Verbindung 3 Mol. Wasser ab und dabei erniedrigt sich der Zersetzungspunkt auf 147°. Die Substanz ist dann äußerst hygroskopisch. Beide Substanzen lösen sich spielend in siedendem Alkohol, aber schon nach wenigen Sekunden scheidet sich eine höher schmelzende, wasser- und alkoholfreie Modifikation in Form prismatischer Krystalle ab, die scharf bei 229° ebenfalls unter Zersetzung schmelzen. Worauf diese merkwürdige Änderung der Eigenschaften beim Umlösen aus Alkohol beruht, läßt sich noch nicht sicher angeben. Auch das aus Alkohol gewonnene Präparat besitzt die Formel $C_{22}H_{25}O_8N$, löst sich in Alkalien und liefert beim Wiederausfällen mittels Kohlensäure die ursprüngliche krystallwasserhaltige Modifikation zurück. Diese Rückverwandlung kann auch durch einfaches Umkrystallisieren aus Wasser erreicht werden.

0.8118 g lufttrockne Sbst. verloren bei mehrstündigem Erhitzen auf 105° 0.0917 g H_2O.

$C_{22}H_{25}O_8N + 3H_2O$. Ber. H_2O 11.12. Gef. H_2O 11.30.

0.2280 g der bei 105° getrockneten Sbst.: 0.5102 g CO_2, 0.1208 g H_2O. — 0.2035 g Sbst.: 7.5 ccm N (24°, 748 mm). — 0.2035 g aus Alkohol krystallisierte Sbst.: 0.4579 g CO_2, 0.1063 g H_2O.

$C_{22}H_{25}O_8N$. Ber. C 61.25, H 5.80, N 3.25.
Gef. » 61.03, 61.37, » 5.91, 5.84, » 3.43.

Das Nornarceinchlorhydrat scheidet sich aus 20-proz. Salzsäure in farblosen, prismatischen Stäbchen vom Schmp. 144° aus. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz enthält 1 Mol. Krystallwasser. Sie verliert dasselbe bei 105° und ist dann sehr hygroskopisch.

0.8355 g Sbst. verloren bei 105° nach einstündigem Erhitzen 0.0323 g H_2O.

$C_{22}H_{26}O_8NCl + H_2O$. Ber. H_2O 3.71. Gef. H_2O 3.87.

0.2544 g bei 105° getrocknete Sbst.: 0.5248 g CO_2, 0.1306 g H_2O. — 0.3642 g Sbst.: 0.1243 g AgCl.

$C_{22}H_{26}O_8NCl$. Ber. C 56.53, H 5.57, Cl 7.50.
Gef. » 56.26, » 5.70, » 7.35.

Das Oxim des Nornarceins erhält man bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf beide Modifikationen der Ketonbase zunächst in Form des salzsauren Oximanhydrids. Dieses schmilzt, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 138°, enthält 1 Mol. Krystallalkohol äußerst fest gebunden und färbt sich im direkten Lichte gelb.

0.9364 g lufttrockne Sbst. verloren nach 10-stündigem Erhitzen auf 105° 0.0894 g Alkohol.

$C_{22}H_{25}O_7N_2Cl + C_2H_5OH$. Ber. C_2H_5OH 9.10. Gef. C_2H_5OH 9.54

0.2246 g bei 105° getrocknete Sbst.: 0.4668 g CO_2, 0.1048 g H_2O. — 0.2816 g Sbst.: 14.95 ccm N (20°, 753 mm). — 0.3426 g Sbst.: 0.1039 g AgCl.

$C_{22}H_{25}O_7N_2Cl$. Ber. C 56.91, H 5.38, N 6.04, Cl 7.64.
Gef. » 56.68, » 5.40, » 6.13, » 7.50.

Aus der wäßrigen Lösung seines salzsauren Salzes läßt sich das Oximanhydrid durch die berechnete Menge Natronlauge als gelbliche, klebrige Masse abscheiden, die jedoch schon nach kurzer Zeit unter Aufnahme von Wasser als Oxim in Lösung geht. Aus dieser Lösung konnte das Oxim wegen seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol und Leichtlöslichkeit in Wasser nicht frei von Kochsalz gewonnen werden. Die Reindarstellung gelingt aber bei der Umsetzung des salzsauren Oximanhydrids mit der berechneten Menge Silbercarbonat. Das Oxim wird aus 80-proz. Alkohol in Form rhombischer Blättchen erhalten und schmilzt bei 171°. Beim Erwärmen auf 108° geht die Substanz im Unterschied zu den Beobachtungen Freund's beim Narceinoxim [1]) nicht in das Anhydrid über.

[1]) Freund und Frankforter, Ann. d. Chem. **277**, 53 [1893].

0.1583 g bei 108° getrocknete Sbst.: 0.3395 g CO_2, 0.0832 g H_2O.

$C_{22}H_{26}O_7N_2$. Ber. C 59.19, H 5.83.
Gef. » 58.79, » 5.91.

Überführung des Nornarceins in das Jodmethylat des Narceinmethylesters[1]).

1 Mol. Nornarcein vom Schmp. 147°, 2 Mol. Natriummethylat und überschüssiges Jodmethyl wurden in methylalkoholischer Lösung 3 Stunden erhitzt. Nach dem Eindampfen wurde der Rückstand in heißem Wasser aufgenommen. Beim Erkalten schied sich das Jodmethylat zunächst in Form eines Öles aus, das bei längerem Stehen in krystallinischen Zustand übergeht. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz das Jodmethylat bei 207—208° ebenso wie ein aus Narcein hergestelltes Vergleichspräparat. Der Schmelzpunkt der Mischprobe lag ebenfalls scharf bei 208°.

0.2898 g bei 105° getrocknete Sbst.: 0.5262 g CO_2, 0.1494 g H_2O. — 0.4340 g Sbst.: 0.1633 g AgJ.

$C_{25}H_{32}O_8NJ$. Ber. C 49.91, H 5.32, J 21.13.
Gef. » 49.52, » 5.57, » 21.12.

Verhalten des Nornarceins gegen verdünnte Essigsäure.

Um die Beständigkeit der Ketonbase gegen verdünnte Essigsäure zu prüfen, wurden 3 g Base unter gleichen Reaktionsbedingungen wie oben das Narkotin 72 Stunden erhitzt. Aus der Reaktionsflüssigkeit wurden 2.7 g unverändert wiedergewonnen. Trotz sorgfältiger Durcharbeitung konnten außer harzigen Produkten weder Mekonin noch Kotarnin aufgefunden werden.

Verhalten des Gnoskopins gegen verdünnte Essigsäure.

3 g Gnoskopin (Schmp. 232—233°[2])) lieferten unter den beim Narkotin angegebenen Versuchsbedingungen mit verdünnter Essigsäure erhitzt:

---

[1]) Freund, diese Berichte **40**, 200 [1907]

[2]) In der Literatur ist für das Gnoskopin der Schmp. 228° angegeben. Den bisherigen Angaben über diese Base sei hinzugefügt, daß sie optisch inaktiv ist und zweckmäßig in der Weise umkrystallisiert wird, daß man ihre Auflösung in der zureichenden Menge Chloroform mit dem mehrfachen Volumen Alkohol versetzt. Auf diese Weise erhält man ein Produkt, daß bei 232—233° schmilzt.

0.25 g unverändertes Gnoskopin
0.6 » Nornarcein
0.8 » Mekonin
0.8 » Kotarnin
Rest: harzige Produkte.

Schließlich spreche ich Hrn. Dr. W. Schneider für die ausgezeichnete Hilfe bei Ausführung dieser Arbeit meinen besten Dank aus.

---

460. H. v. Wartenberg: Der Schmelzpunkt des reinen Wolframs.

(Eingegangen am 9. Juli 1907.)

[Aus dem Physikal.-chem. Institut der Universität.]

(Eingegangen am 8. Juli 1907; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Aus der Wolframlampentechnik ist bekannt, daß der Schmelzpunkt des Wolframs sehr hoch liegt, in der Gegend von 3000°. Es erschien wegen dieser abnormen Höhe von Interesse, ihn genauer festzulegen, wozu aber erst eine Schmelzmethode ausgearbeitet werden mußte. Das einzig[1]) für solche Temperaturen bekannte Verfahren, das Moissansche, vermeidet nur unter besonderen Kautelen[2]) die Carbidbildung und ist zur Beobachtung des Niederschmelzens ungeeignet.

Eine gut arbeitende Methode gewinnt man nun durch Benutzung eines Geißlerschen Rohres mit Wehneltscher Kathode[3]). Eine solche aus einem glühenden, mit Erdalkalioxyd bestrichenen Platinblech bestehende Kathode erniedrigt den in gutem Vakuum mehrere Tausend Volt betragenden Kathodenfall auf 1—2 Volt, so daß man mit Hilfe eines Gleichstroms von z. B. 110 Volt bequem starke Ströme durch das Vakuum senden kann. Der Spannungsabfall konzentriert sich dann fast ganz auf den von der Stromstärke unabhängigen Anodenfall von 30—40 Volt und den Abfall in der freien Gasstrecke (1—2 Volt/cm). Da der Anodenfall auf der Oberfläche der Anode aufsitzt, kann man sozusagen eine beliebige Wattzahl auf die beliebig

---

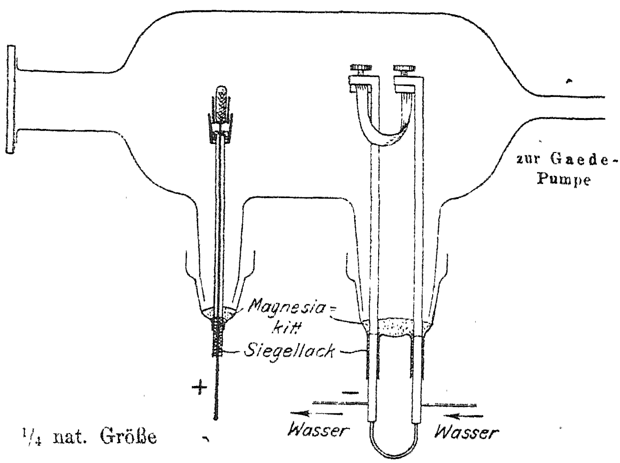
[1]) v. Bolton (Ztschr. für Elektrochem. **11**, 45 [1905] u. **13**, 146 [1907]) gibt ein zum Schmelzen von z. B. Tantal geeignetes Verfahren an unter Benutzung eines Lichtbogens im Vakuum. Die Methode ist jedoch Fabrikgeheimnis und kommt daher hier nicht in Betracht.

[2]) Moissan, Compt. rend. **123**, 13 [1896].

[3]) Wehnelt, Ann. Phys. **14**, 425 [1904] und **19**, 138 [1906].

kleine Anodenfläche konzentrieren und dadurch, wie schon von Wehnelt hervorgehoben wurde, sehr hohe Temperaturen erzielen.

Der angewandte Apparat ergibt sich in seinen Abmessungen aus der Figur. Ein 10 cm weites Glasrohr endete einerseits an der Leitung einer Gaede-Pumpe[1]), andererseits in ein Rohr mit einem mit Marineleim aufgekitteten Schauglase. Anode und Kathode ragten



1/4 nat. Größe

durch Quecksilberschliffe hinein. Die Anode bestand aus einem (der schlechten Wärmeleitfähigkeit wegen gewählten) 4 mm starken Eisendraht, der im Rohr durch ein übergeschobenes Glasrohr isoliert war. Oben war ein Magnesiarohr mit Wasserglas-Magnesiakitt aufgesetzt, in das verschieden lange Magnesiaröhrchen[2]) von 5 mm Weite gesteckt werden konnten, die einen 4 mm dicken Wolframstab so weit lose bedeckten, daß er nur ca. 5 mm weit heraussah. Dieser Stab ruhte lose auf der Eisendrahtkuppe. Die Kathode bestand aus zwei innen von Wasser durchflossenen Kupferröhren mit Klemmen am Ende, in die ein 1 cm breites, 6 cm langes, 0.04 mm dickes Platinblech geklemmt war, das durch wiederholtes Bestreichen mit Calciumnitrat und Ausglühen mit Kalk bedeckt war. Der Streifen wurde durch einen Transformator mit Wechselstrom von 25 Amp. und 2.5 Volt auf ca. 1300° erhitzt. Bei dieser Temperatur vermag man 2—3 Amp. pro Quadratzentimeter Oberfläche durch das Vakuumrohr zu senden, hier also 24—36 Amp. An die isolierte Sekundärspule des Transformators

[1]) Andere Quecksilberpumpen sind auch anwendbar, eine Gaede-Pumpe ist jedoch ihrer expediten Wirkung halber vorzuziehen.

[2]) Von der Kgl. Porzellanmanufaktur in Berlin.

war der —Pol der Lichtleitung, an die Anode der + Pol unter Zwischenschaltung von Widerstand gelegt.

Zum Gelingen der Versuche ist wesentlich, daß die Anode gut leitet, was mit Wolframpulver mitunter nicht leicht zu erreichen ist. Es wurde deshalb das angewandte reine Wolframpulver[1]) mit etwa 10 % chemisch reiner Wolframsäure und Wasser zu einer steifen Paste verrieben und in Stäbe gepreßt, die im Wasserstoffstrom bei heller Rotglut reduziert wurden. So lassen sich gut zusammenhängende, wie Platinschwamm aussehende Körper von beliebiger Form erhalten. Die Wolframsäure erfüllt denselben Zweck, wie etwa Stärke, ohne jedoch einen unbequemen Kohlenrückstand zu hinterlassen. Ein anderer wesentlicher Punkt ist die Reinheit der Kathode. Beim Schmelzen des Wolframs und auch schon bei erheblich tieferer Temperatur verdampft dieses sowie Teile der Kittung. Diese Dämpfe kondensieren sich teils auf dem Platinstreifen, teils ermöglichen sie die Bildung von Lichtbögen (wegen der dabei auftretenden Druckverminderung), welche die Kathode durchlöchern. Man muß nach etwa drei Schmelzungen den Kalküberzug, nach etwa sechs das ganze Blech erneuern.

Die Versuche gingen nun in der Weise vor sich, daß nach möglichst gutem Auspumpen (je geringer der Druck, desto besser) auf mindestens Röntgenvakuum (0.01 mm) erst das Platinblech zum Glühen gebracht und dann der Gleichstrom eingeschaltet wurde. Zunächst wurde mit ca. 1 Amp. Belastung die Anode ausgeglüht und dann unter fortwährendem Pumpen allmählich auf 10 Amp. gegangen, wobei die Anode hellweiß glühte. Durch die dabei entwickelten Gasmengen wurde der Strom mitunter intermittierend, was aber bald aufhörte. Dann wurde in 1—2 Minuten auf 20 Amp. gegangen, wobei der herausragende Teil des Wolframstabes in das umhüllende Magnesiarohr zusammensank. Es konzentrierten sich also bei der Schmelzung ca. 20 Amp. × 40 Volt, also ca. 800 Watt, auf die Oberfläche von ca. 70 qmm. Das Ende schmolz zur Kugel und verschwand in dem umhüllenden Rohre, das dabei etwas verdampfte; hierbei verkleinerte sich natürlich die wirksame Oberfläche und das Metall geriet ins Kochen, wobei Kugeln von Wolfram herumspritzten. Es wurde deshalb rasch der Gleichstrom unterbrochen, sobald die Kugel herabschmolz. Nach dem Abkühlen wurde das Rohr geöffnet, ein kürzerer Magnesiazylinder aufgesetzt, so daß der Stab mit der angeschmolzenen

[1]) Das Wolfram wurde mir in chemisch reiner, d. h. besonders von Molybdän, Tantal, Eisen, Silicium befreiter Form in liebenswürdigster Weise von Hrn. R. J. Meyer zur Verfügung gestellt, der demnächst über seine Bereitung berichten wird.

Kuppe ca. 5 mm herausragte, und dann die Kuppe weiter niedergeschmolzen, bis nach 3—4 Schmelzungen schließlich eine Kugel von ca. 5 mm Durchmesser auf einem kleinen, leicht abkratzbaren Stiel von ungeschmolzenem Wolfram übrig blieb.

Das Niederschmelzen der Kuppe ließ sich nun leicht bei ihrem Querschnitt von ca. 20 qmm durch das Schauglas mit einem Wanner-Pyrometer verfolgen. Die Temperaturmessung erfolgte in der Weise, daß ein Beobachter den Gleichstrom in 1—2 Minuten bis zum Eintritt der Schmelzung verstärkte, während ein zweiter dabei die immer heller werdende Kuppe photometrierte. Das Zusammenschmelzen war deutlich im Pyrometer zu sehen und die hierbei erfolgte Einstellung galt als Schmelztemperatur. Es wurde ein sorgfältig geprüftes[1] Pyrometer benutzt, das zwischendurch zweimal durch Photometrieren eines schwarzen Körpers beim Goldschmelzpunkt geeicht wurde. Das vorgeschaltete Rauchglas war von der Reichsanstalt geeicht. Die Absorption des Schauglases wurde natürlich auch berücksichtigt. Aus den Helligkeiten wurde in bekannter Weise nach dem Wien-Plankschen Gesetz die Temperatur abgeleitet, wobei als Konstante c_2 dieses Gesetzes die Zahl 14600 benutzt wurde.

Die so gemessenen Temperaturen sind nun einmal etwas verschieden, da natürlich ein genaues wiederholtes Einstellen auf das niederschmelzende Ende nicht möglich war. Zweitens aber ergaben sich auch größere Differenzen, je nachdem ein frischer, grauer Stab oder eine blanke, schon einmal geschmolzene Kuppe anvisiert wurde. In letzterem Falle war die Helligkeit erheblich niedriger. Dies ist ohne weiteres dadurch zu erklären, daß ein frischer Stab sich mehr einem schwarzen Körper nähert, als eine blanke Kuppe. Wohl definiert ist aber nur die »schwarze Temperatur« der blanken Kuppe, da man nicht weiß, wie schwarz der frische Stab ist. Die wahre Schmelztemperatur liegt jedenfalls noch etwas höher als die an frischen Stäben gemessene.

Die beobachteten Werte sind nun in °C:

	Frischer Stab	Blanke Kuppe
	2782	2651
	2834	2703
	2807	2677
	2767	2625
	2782	2625
Mittel:	2794 ± 8	2612
		2677
Mittel:		2653 ± 9

[1] Nernst und Wartenberg, Verh. d. Deutsch. phys. Ges. 8, 146 [1906].

Die angegebenen Grenzen sind die »wahrscheinlichen Fehler der Mittelwerte«, geben also die Genauigkeit der Beobachtung wieder. Ein maximal in Betracht kommender Fehler von ± 0.5 Wanner-Grad bei der Bestimmung des als Helligkeitsnormale dienenden Goldschmelzpunktes würde ± 14° im Resultat ausmachen.

Es folgt daher für die »schwarze Temperatur« des blanken, schmelzenden Wolframs 2650 ± 20° C., für die wahre Schmelztemperatur mindestens 2800° und wahrscheinlich nicht mehr als 2850° C.

Zur Vermeidung gröberer Fehler wurde übrigens noch die Temperatur des positiven Kraters einer Bogenlampe ermittelt, die von der Belastung völlig unabhängig[1]) und wohl nur mit der Kohlensorte etwas veränderlich ist. Es wurden 3350° gemessen, während z. B. Reich, l. c. (auch mit einem Wanner-Pyrometer) 3430° fand.

Die erhaltenen Kugeln von reinem Wolfram sehen aus wie hochpoliertes Platin, lassen sich mit dem Messer eindrücken, zerspringen aber bei größerem Druck. Hierbei zeigen sie ein drusenartiges, radial-krystallinisch, großblättriges Gefüge. Die Dichte des festen Wolframs ist größer als die des geschmolzenen, da im Innern der Kugel Hohlräume enthalten sind, das Metall sich also zusammengezogen hat. Die größeren und kleineren Kugeln haben daher auch ein verschiedenes spezifisches Gewicht (17.6—18.3 gegenüber dem Werte des grob gepulverten Materials 19.0—19.2).

In bezug auf die Schmelzmethode ist noch zu bemerken, daß sich das angewandte Material nicht verunreinigt, ja sogar leichter flüchtige Verunreinigungen verdampfen. So verdampfte z. B. bei Untersuchung von Handelswolfram das Eisen schon weit unter dem Schmelzpunkt.

Bei meinen Versuchen standen mir, wie auch hier mit Dank erwähnt sei, Mittel aus der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie zur Verfügung.

[1]) Vergl. die Zusammenstellung von Reich, Phys. Ztschr. 7, 73 [1906].

461. P. Ehrlich und A. Bertheim: Über p-Aminophenyl-arsinsäure.

(Erste Mitteilung.)

[Aus der Chemischen Abteilung des Georg Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 8. Juli 1907.)

Durch Erhitzen von arsensaurem Anilin auf 190—200° erhielt Béchamp (Compt. rend. 56, I, 1172 [1863]) eine Verbindung von der Zusammensetzung »$C_{12}H_8AsO_6N$« oder in der heute üblichen Schreibweise: $C_6H_8O_3NAs$, die er als Anilid der Arsensäure auffaßte. Es müßte ihr demnach die Strukturformel

$$C_6H_5.NH.AsO(OH)_2$$

zugeschrieben werden. Béchamp hat das Natrium-, Kalium-, Barium- und Silbersalz dieser Verbindung beschrieben.

Seit mehreren Jahren wird ein Heilmittel unter dem Namen Atoxyl in den Handel gebracht, das seiner chemischen Natur nach als Metaarsensäureanilid bezeichnet wird, dem also die Formel

$$C_6H_5.NH.AsO_2$$

zukommen müßte.

Die von uns vorgenommene Untersuchung dieser Substanz ergab aber zunächst, daß in ihr sicher kein freies Anilid, sondern eine auf Lackmus neutral reagierende Natriumverbindung vorliegt. Aus ihrer konzentrierten wäßrigen Lösung läßt sich durch Einwirkung von Säuren eine einheitliche, gut krystallisierende Verbindung von saurer Reaktion erhalten, welche kein Natrium mehr enthält. Dieser kommt die Zusammensetzung $C_6H_8O_3NAs$ zu. Sie hat also die gleiche Zusammensetzung wie das Béchampsche »Orthoarsensäure-anilid«.

Eingehende Vergleichungen dieser von uns genau nach der Béchampschen Vorschrift dargestellten Substanz mit der aus Handelsatoxyl erhältlichen sauren Verbindung erwiesen aber, daß beide Stoffe chemisch identisch sind. Sie zeigen übereinstimmend folgende zum Teil schon von Béchamp beschriebene Eigenschaften. Beide Substanzen krystallisieren in glänzenden, weißen Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht löslich sind. Die wäßrige Lösung beider Substanzen zeigt saure Reaktion. Beide können ohne Zersetzung über 200° erhitzt werden. Beide sind in kaustischen, wie in kohlensauren Alkalien mit Leichtigkeit löslich und zeigen überhaupt alle in folgendem beschriebenen Reaktionen in gleicher Weise.

Das Atoxyl des Handels ist also als eine Natriumverbindung der von Béchamp beschriebenen und für Orthoarsensäureanilid gehaltenen Substanz zu betrachten.

Diese Auffassung wurde auf synthetischem Wege bestätigt, indem beim Neutralisieren der Béchampschen Verbindung mit Natriumhydroxyd Atoxyl erhalten wurde. Zur Neutralisation wurde für ein Mol der Béchampschen Verbindung genau ein Mol Alkali verbraucht. Damit ist festgestellt, daß das Handelsatoxyl die Mononatriumverbindung der Béchampschen Substanz ist.

Die gleiche Ansicht wird auch von Fourneau (Journ. Pharm. Chim. 6. Ser. **25**, 332 [1907]) ausgesprochen. Derselbe bezeichnet das Atoxyl als Mononatriumsalz des Orthoarsensäureanilids und erteilt ihm die Formel:

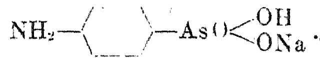
$$C_6H_5.NH.AsO{<}^{ONa}_{OH}.2H_2O,$$

indem er es als identisch mit der schon 1863 von Béchamp beschriebenen Natriumverbindung erklärt.

Fourneau hat also die empirische Zusammensetzung des Atoxyls richtig erkannt. Indessen beziehen sich seine Angaben hinsichtlich des Krystallwassergehaltes nur auf das zufällig in seinen Händen befindliche Handelspräparat. Moore, Nierenstein und Todd beschreiben (Biochemical Journ. **2**, 324 [1907]) ein Präparat mit 3 Molen Wasser, und wir hatten ein Handelspräparat in Händen, das 4 Mole Wasser enthielt. Demgemäß ist der Krystallwassergehalt des Handelspräparates ein schwankender.

Außerdem hat Fourneau, indem er, der Béchampschen Auffassung folgend, das Atoxyl als Natriumverbindung eines Orthoarsensäureanilids von der Formel $C_6H_5.NH.AsO(OH)(ONa)$ auffaßte, dessen Konstitution nicht richtig erkannt.

Nach unseren Untersuchungen[1]) ist das Atoxyl das Mononatriumsalz der *p*-**Aminophenylarsinsäure,** und seine Konstitution wird durch die Formel ausgedrückt:



Die Richtigkeit dieser Auffassung wird durch folgende Tatsachen erwiesen:

1. Weder die Béchampsche Substanz noch das Atoxyl sind Anilide. Ihre wäßrigen Lösungen können mit Alkalien, konzentrierter Salzsäure, 30-proz. Schwefelsäure zum Sieden erhitzt werden, ohne daß wesentliche Abspaltung von Anilin nachzuweisen

[1]) cf. Berliner klinische Wochenschrift, **1907**, Nr. 10.

ist. Erst beim Erhitzen der wäßrigen Lösungen unter Druck über ihre Siedetemperatur oder beim Schmelzen der Präparate mit Ätzalkalien werden merkliche Mengen in Anilin und Arsensäure gespalten. Da nun Anilide, zumal aber Anilide anorganischer Säuren, im allgemeinen mit großer Leichtigkeit der Hydrolyse zugänglich sind, spricht die große Beständigkeit des Atoxyls gegen hydrolysierende Einflüsse durchaus gegen die Annahme eines Anilids. Der Arsensäure- und Anilinrest müssen also im Atoxyl auf festere Weise mit einander verbunden sein.

2. Das Atoxyl enthält eine primäre Aminogruppe. Es verhält sich in allen Reaktionen wie ein primäres Amin der aromatischen Reihe, $R.NH_2$. Insbesondere läßt es sich durch salpetrige Säure mit Leichtigkeit in Diazoverbindungen überführen, welche ihrerseits mit Aminen und Phenolen zu Azofarbstoffen kombiniert werden können. Außerdem läßt sich das Atoxyl acetylieren und seine Acetylverbindung ist eine besonders gut charakterisierte krystallisierte Substanz von hervorragender Beständigkeit. Endlich bildet das Atoxyl mit β-naphthochinonsulfonsaurem Natron ein intensiv rot gefärbtes Kondensationsprodukt.

3. Das Atoxyl ist eine aromatische Arsinsäure [$R.AsO(OH)_2$]. Es zeigt alle charakteristischen Reaktionen dieser von Michaelis und seinen Schülern eingehend studierten Substanzen. Aus seinen ammoniakalischen Lösungen können durch Magnesiamischung oder durch Calciumchlorid in der Siedehitze Niederschläge des Magnesium- bezw. des Calciumsalzes erhalten werden, während aus den kalten Lösungen unter dem Einfluß derselben Agenzien kein Niederschlag gefällt werden kann. Daß im Atoxyl der Arsensäurerest am Benzolkern verankert ist, wird auch dadurch erwiesen, daß das Kondensationsprodukt aus Atoxyl und β-Naphthochinonsulfonsäure, ebenso wie die aus diazotiertem Atoxyl und basischen Komponenten erhaltenen Azofarbstoffe noch arsenhaltig und spielend in Natriumcarbonat löslich sind. Ein dritter Beweis für die Annahme einer Phenylarsinsäure liegt in der leichten Überführbarkeit des Atoxyls in Jodanilin unter der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure, einer Reaktion, bei der der Arsensäurerest glatt durch Jod ersetzt wird.

4. Das Atoxyl enthält die Aminogruppe und den Arsensäurerest in Parastellung zu einander gelagert. Für diese Konstitution ist der Nachweis dadurch geliefert, daß bei dem eben erwähnten Ersatz der Arsensäuregruppe durch Jod ausschließlich Parajodanilin gebildet wird.

Eine Aminophenylarsinsäure ist bis jetzt in der chemischen Litteratur nicht beschrieben. Michaelis hat wohl versucht, die von

ihm bei der Nitrierung der Phenylarsinsäure erhaltene Nitrophenylarsinsäure zu reduzieren, allein ohne positives Resultat. Übrigens würde das Gelingen dieser Reaktion zweifellos nicht zur Paraaminophenylarsinsäure geführt haben, da alle bekannten Substitutionsregelmäßigkeiten der Michaelisschen Nitrophenylarsinsäure die Metastellung zuweisen. Michaelis selbst hat diese Frage offen gelassen.

Der Umlagerungsprozeß, der beim Erhitzen von arsensaurem Anilin unter Bildung von *p*-Aminophenylarsinsäure vor sich geht — und die *p*-Aminophenylarsinsäure entsteht, wie schon Béchamp erwähnte, immer, wie und unter welchen Bedingungen auch Anilin mit Arsensäure auf ungefähr 190° erhitzt wird —, dieser Umlagerungsprozeß ist keineswegs singulärer Natur. Er findet sein restloses Analogon in der Bildung der *p*-Aminophenylsulfonsäure oder Sulfanilsäure beim Erhitzen von schwefelsaurem Anilin. Indem wir uns der gebräuchlichen Terminologie anschließen, schlagen wir für die *p*-Aminophenylarsinsäure den Namen »Arsanilsäure« vor.

Das Arsensäureanilid ist aus der Reihe der bekannten Verbindungen zu streichen.

Experimenteller Teil.

p-Aminophenylarsinsäure, Arsanilsäure, $NH_2.C_6H_4.AsO(OH)_2$.

155 g Handelsatoxyl werden in 600 ccm Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst und 65 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1.12) zugefügt; nach mehrstündigem Stehen wird abgesaugt, mit kaltem Wasser salzsäurefrei gewaschen, mit Alkohol und Äther nachgespült und an der Luft getrocknet. Ausbeute quantitativ.

0.1776 g Sbst.: 0.1258 g $Mg_2As_2O_7$. — 0.2235 g Sbst.: 0.1610 g $Mg_2As_2O_7$. — 0.2355 g Sbst.: 13 ccm N (21°, 757 mm).

$C_6H_8AsNO_3$.	Ber.	As 34.56,	N 6.45.
	Gef.	» 34.19, 34.77,	» 6.29.

Leicht löslich in Methyl-, schwer in Äthylalkohol und Eisessig, fast unlöslich in Äther, Aceton, Benzol und Chloroform.

Die Arsanilsäure zeigt noch schwach basische Eigenschaften; fügt man zur Lösung des Natriumsalzes Mineralsäure im Überschuß, so löst sich der anfangs entstehende Niederschlag wieder klar auf. Überschüssige Essigsäure löst denselben jedoch nicht, weshalb Natriumacetat aus Lösungen der Arsanilsäure in Mineralsäuren die erstere wieder abscheidet. Dampft man die Lösung von Arsanilsäure in Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne und befreit den Rückstand über Ätzalkali von anhaftender Säure, so erhält man das Chlorhydrat der Arsanilsäure; dasselbe ist in Wasser infolge hydrolytischer

Spaltung nicht klar löslich, wohl aber in Methyl- und Äthylalkohol, aus denen es durch Äther wieder abgeschieden wird.

0.5410 g Sbst.: 0.3061 g AgCl.

$C_6H_8AsNO_3.HCl$. Ber. HCl 14.40. Gef. HCl 14.39.

p-Aminophenylarsinsaures Natrium, »Atoxyl«,

$$NH_2.C_6H_4AsO{<}^{ONa}_{OH}.$$

Diese Verbindung stellt ein weißes, in Wasser leicht mit neutraler Reaktion lösliches Krystallpulver dar; leicht löslich in Methyl-, fast unlöslich in Äthylalkohol. Das Handelsprodukt entspricht ungefähr der Formel

$$NH_2.C_6H_4.AsO{<}^{ONa}_{OH} + 4H_2O,$$

doch schwankt der Wassergehalt: bei vielen Trockenproben (bei 110°) erhielten wir Werte, die sich von $3^1/_3$ bis zu 4 H_2O bewegten. Béchamps[1]) hat für sein Natriumsalz die Zusammensetzung

»$C_{12}H_7NaAsNO_6.10HO$«, d. i. $C_6H_7NaAsNO_3.5H_2O$

gefunden. Durch Umkrystallisieren von Handelsatoxyl aus Wasser erhielten wir ein Produkt, das 6 Mole Krystallwasser enthielt:

2.5104 g Sbst.: 0.7757 g Gewichtsverl.

$C_6H_7NaAsNO_3.6H_2O$. Ber. H_2O 31.13. Gef. H_2O 30.90.

Beim Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser bildete sich ein Präparat, das mit 2 Molen Wasser krystallisierte:

0.3345 g Sbst.: 0.1884 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_6H_7NaAsNO_3, 2H_2O$. Ber. As 27.27. Gef. As 27.19.

Acetyl-*p*-aminophenylarsinsäure.

31 g krystallisiertes, arsanilsaures Natrium werden mit 55 ccm Essigsäureanhydrid gleichmäßig angerührt; die Masse erhitzt sich, siedet heftig auf, wobei für einen Moment alles in Lösung geht, um dann zu einem Brei zu gestehen. Nach dem Erkalten verrührt man mit ca. 300 ccm Wasser, fügt 52 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1.12) hinzu, saugt nach mehrstündigem Stehen ab und wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther aus. Ausbeute fast theoretisch.

0.3511 g Sbst.: 0.2086 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_8H_{10}AsNO_4$. Ber. As 28.96. Gef. As 28.68.

Die Acetylarsanilsäure bildet glänzende, weiße Blättchen; sie besitzt kaum noch basische Eigenschaften; aus ihren Salzlösungen wird sie auch durch stark überschüssige Mineralsäuren abgeschieden,

[1]) loc. cit.

aus ihrer Lösung in konzentrierter Salzsäure durch Wasser unverändert gefällt. Reagiert nicht mit Naphthochinonsulfosäure; wird durch Kochen mit Alkalien oder Säuren leicht zu Arsanilsäure verseift. Kann ohne Veränderung über 200° erhitzt werden.

Die Acetylarsanilsäure wird auch erhalten durch mehrstündiges Kochen von arsanilsaurem Natrium (getrocknet) mit Eisessig, Abdestillieren der Hauptmenge des letzteren und Aufnehmen des Rückstands mit verdünnter Salzsäure, ferner durch Behandeln von Arsanilsäure in Pyridin mit Acetylchlorid, endlich aus Arsanilsäure und Essigsäureanhydrid unter Zusatz einer Spur konzentrierter Schwefelsäure.

Acetylarsanilsaures Natrium, $C_2H_3O.NH.C_6H_4.AsO(ONa)(OH), 5H_2O$, entsteht durch Eintragen von Acetylarsanilsäure in warme, konzentrierte Natronlauge bis zur Neutralisation. Beim Erkalten krystallisiert es in feinen, weißen, äußerst leichten Nädelchen, die in Wasser und Methylalkohol leicht löslich sind[1].

2.3804 g Sbst.: 0.5746 g Gewichtsverlust (110°).

$C_8H_9NaAsNO_4, 5H_2O$. Ber. H_2O 24.26. Gef. H_2O 24.14.

Diazotierung der Arsanilsäure.

2.8 g Natriumsalz wurden in 100 ccm Wasser gelöst, 18 ccm $^n/_1$-Salzsäure zugefügt und mit 90 ccm $^n/_{10}$-Natriumnitritlösung diazotiert. Beim Hinzufügen von 1.3 g β-Naphthylamin, gelöst in 9 ccm $^n/_1$-Salzsäure, entstand in reichlicher Menge ein roter, krystallinischer Niederschlag des Azofarbstoffs,

$$H_2O_3As.C_6H_4.N:N.C_{10}H_6.NH_2.HCl.$$

Derselbe war in kalter Soda spielend mit tiefroter Farbe löslich und wurde daraus durch Säure wieder abgeschieden.

Überführung der Arsanilsäure in p-Jodanilin.

3.1 g arsanilsaures Natrium, in 18 ccm Wasser gelöst, wurden mit 5.2 g Jodkalium und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) zum Sieden erhitzt, bis die Masse durch Krystallausscheidung breiig wurde; nun wurde sodaalkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Beim Verdunsten des letzteren hinterblieb in guter Ausbeute und völlig rein p-Jodanilin vom Schmp. 63°.

[1] Fällt man die wäßrige Lösung mit Alkohol, so resultiert ein Produkt mit $4H_2O$. (Ber. H_2O 20.40. Gef. H_2O 20.17).

462. K. A. Hofmann und O. Burger: Zur Kenntnis der Kobaltinitrite.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 5. Juli 1907.)

Die auffallende Beständigkeit der Nitritokobaltisalze mag wohl zu der Vermutung führen, daß hier und in anderen ähnlichen Fällen die Nitritgruppen nicht den normalen Bau der salpetrigen Säure O:N.OH besitzen, sondern sich in irgend einer anderen Lagerung vielleicht als Nitrogruppen oder komplizierte Pyrogebilde[1]) vorfinden. Allerdings weiß man, daß die Kobaltdoppelnitrite bei der Zersetzung mit angesäuerter Harnstofflösung normalerweise Stickstoff entwickeln, während ein kleinerer Teil der salpetrigen Säure in Salpetersäure übergeht; aber unter diesen von A. Rosenheim[2]) und J. Koppel zu analytischen Zwecken ausgearbeiteten Bedingungen erfolgt durch die zugesetzte Säure zunächst die Zerlegung des Kobaltikaliumnitrits in Kobaltsalz und salpetrige Säure, so daß über deren Zustand im unangegriffenen Molekül nichts gefolgert werden kann.

Zu den eigenartigen Reaktionen der salpetrigen Säure gehört, wie A. v. Baeyer[3]) und V. Villiger hervorhoben, die Esterbildung, die selbst in verdünnter wäßriger Lösung mit ähnlicher Leichtigkeit erfolgt, wie die Vereinigung von Säure und Base. Erwärmt man nun das Kobaltikaliumnitrit mit einer absolut alkoholischen Lösung von Chloroplatinsäure, so wird allmählich Äthylnitrit, kein Nitroäthan entwickelt; aber es kann auch in diesem Falle die kobaltsalpetrige Säure primär zerfallen und somit das Äthylnitrit aus bereits umgelagerter salpetriger Säure stammen, ohne daß zwischendurch wahre Veresterung der Nitritokobaltisäure eingetreten wäre.

Um den fraglichen Ester zu gewinnen, fällten wir die wäßrige Lösung des im folgenden beschriebenen Äthylammoniumsalzes, $[Co(NO_2)_6](AmH)_3$ durch überschüssiges Silbernitrat und behandelten das trockne Silbersalz mit Jodäthyl in trocknem Äther. Nach längerem Erwärmen trat Jodsilber aus und es entstand viel Äthylnitrit, während Nitroäthan nicht nachgewiesen werden konnte. Hieraus kann man zwar auf normale Struktur der salpetrigen Säure im Kobaltinitrit schließen, aber ein sicherer Beweis läßt sich auch auf diesem Wege nicht führen, weil das Silbernitrit selber gegen Jodalkyle zweideutig reagiert.

---

[1]) A. Rosenheim und J. Koppel, Ztschr. f. anorgan. Chem. **17**, 49.
[2]) loc. cit. [3]) Diese Berichte **34**, 755 [1901].

Daß drei Salpetrigsäuremoleküle im Kobaltihexanitrit sich so verhalten, wie in den einfachen Salzen, ergibt sich aus der von uns nachgewiesenen quantitativen Bildung von Stickstoff und Wasser resp. Stickstoff und Alkohol aus dem Ammonium- und dem Äthylammoniumsalz der Nitritokobaltisäure.

Zur Darstellung des schon bekannten[1]) nitritokobaltisauren Ammoniums, $[Co(NO_2)_6](NH_4)_3$, empfehlen wir, das aus 50 g Kobaltsulfat erhaltene feuchte, aber gut ausgewaschene Kobaltcarbonat in 200 g 8-prozentigen Ammoniakwassers zu suspendieren und bei Eiskühlung die aus festem Natriumnitrit und rauchender Salpetersäure entwickelten Dämpfe solange einzuleiten, bis alles Kobaltcarbonat verschwurden ist, die Flüssigkeit tiefbraun erscheint und das gelbe Salz in Menge ausfällt. Nach weiterem 24-stündigem Verweilen wird abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Das gelbe, aus oktaederähnlichen Skeletten bestehende Krystallpulver entsprach der Zusammensetzung:

$Co(NO_2)_6(NH_4)_3$.	Ber.	Co 15.16,	NH_3 13.11,	N 32.39.
	Gef.	» 15.10,	» 12.60,	» 31.69.

Das mit überschüssiger Mennige (zum Zurückhalten von salpetrigen Dämpfen) gemischte Salz begann im Ölbad bei 145° sich zu zersetzen. Die Endtemperatur betrug 220°. Die in einer Kohlensäureatmosphäre entwickelten Gase wurden über Kalilauge aufgefangen und mit Ferrosulfat, dann mit Alkohol auf Stickoxyd und Stickoxydul untersucht.

Es ergab sich, daß von den im Präparat enthaltenen 32.3% Stickstoff als solcher entweichen 20.39%, während 6.63% in Form von Stickoxyd und der Rest als Bleinitrat auftreten. Da, wie ein besonderer Versuch ergab, bei der Umsetzung alles Ammoniak verbraucht wird, stammt der Stickstoff aus den drei NO_2NH_4-Gruppen des Kobaltinitrits, deren normaler, für das freie Ammoniumnitrit bekannter Zerfall in Stickstoff und Wasser 21.60% Stickstoff liefern muß. Die gefundene Menge: 20.39% freier Stickstoff, stimmt damit genügend überein, um den Schluß zu gestatten: das Kobaltiammoniumnitrit enthält drei normale, an Ammonium gebundene Salpetrigsäurereste und diese reagieren mit einander im Molekül ohne vorherigen Austritt (sonst müßte durch die Mennige salpetrige Säure zurückgehalten und Ammoniak entwickelt worden sein) und ohne Beteiligung der drei anderen Nitritgruppen.

[1]) Rosenheim, loc. cit.

Dieses Resultat wurde vollkommen bestätigt durch die Untersuchung des bis jetzt unbekannten Äthylammoniumsalzes, $Co(NO_2)_6(NH_3C_2H_5)_3$.

Zur Darstellung wird in eine mit Eis gekühlte Mischung von 15 g Kobaltcarbonat mit 10 ccm Wasser und 60 ccm einer 33-proz. Äthylaminlösung (Kahlbaum) Salpetrigsäuregas eingeleitet, bis nach erfolgter Lösung des violetten Schlammes aus der intensiv braunroten Flüssigkeit glänzend gelbe Krystalle ausfallen. Diese werden abgesaugt, mit möglichst wenig Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen. Durch diesen werden aus dem Filtrate noch bedeutende Mengen des Salzes gefällt.

Die langgestreckt sechsseitigen, orangegelben Platten sind zu deuten als Prismen mit vorherrschendem Pinakoid und Doma als Endflächen, wahrscheinlich rhombisch mit nach der langen Kante paralleler Auslöschung.

In Wasser ist das Salz leicht löslich: auf 100 g Wasser von 0° treffen 31.7 Teile Salz.

Vergleicht man damit die Löslichkeit des Ammoniumsalzes, die wir bei 0° auf 100 g Wasser = 0.88 Teile fanden und die des Kaliumkobaltinitrits[1]) = 0.09 Teile, so sieht man, daß das Äthylammoniumsalz sowohl als Reagens auf Ammoniumsalz wie auf lösliche Kaliumverbindungen dienen kann.

0.1461 g Sbst.: 0.0882 g CO_2, 0.075 g H_2O. — 0.1082 g Sbst.: 27.2 ccm N (22°, 722 mm). — 0.2106 g Sbst.: 0.0692 g $CoSO_4$.

$Co(NO_2)_6(NH_3C_2H_5)_3$. Ber. Co 12.47, C 15.22, H 5.07, N 26.63.
Gef. » 12.50, » 16.46, » 5.70, » 27.01.

Auch mit Silbernitrat liefert die wäßrige Lösung des Salzes einen gelben, pulverigen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag.

In der Schmelzpunktscapillare erfolgt bei 131° unkorr. unter Aufschäumen Zersetzung. Die mit überschüssiger Mennige gemischte Substanz entwickelt bei 145° ein Gemisch von Stickstoff, Stickoxyd, Wasser und Alkohol, ohne daß Äthylamin auftritt. Aus dem Alkohol entsteht wohl sekundär auch Äthylnitrit. Zwei in einer Kohlensäure-Atmosphäre durchgeführte quantitative Versuche ergaben auf 100 Teile Substanz umgerechnet 5.6 % und 6.8 % Stickstoff in Form von Stickoxyd austretend und 18.87 % resp. 18.63 % Stickstoff in elementarer Form. Der glatte Umsatz von drei Äthylammonium- mit drei Nitritgruppen zu Stickstoff, Wasser und Alkohol entspricht 17.76 % Stickstoff. Also auch in diesem Salze reagieren drei Nitritmoleküle vollkommen normal.

---

[1]) Erdmann, Lehrbuch der anorgan. Chem. 3. Aufl., S. 630.

Es erscheint demnach aussichtslos, für die Hexanitrokobaltiate eine besondere Struktur der Salpetrigsäurereste zur Erklärung der Eigenschaften heranziehen zu wollen. Am meisten fällt die Beständigkeit dieser Nitrite auf, denn man sollte erwarten, daß ein Salz mit sechs Nitrit- und drei Ammonium- oder Äthylammoniumgruppen einer energischen Verbrennung fähig sei, da Nitrite in Gegenwart von oxydierbaren Stoffen gefährliche Explosionen veranlassen können, wie z. B. das von K. A. Hofmann[1]) beschriebene Doppelsalz $KCN.KNO_2$ und die von Angeli[2]) dargestellten Gemische. Auch das Ammoniumnitrit selbst detoniert, wie Berthelot[3]) angibt, sehr heftig und zwar schon bei 60°.

Es gelang uns aber weder bei dem Ammonium- noch bei dem Äthylammoniumsalz der Nitritosäure, $Co(NO_2)_6H_3$, auch nur eine Verpuffung herbeizuführen. Auf eine glühende Eisenplatte geworfen, verschwanden diese Stoffe nur unter stellenweisem Aufglühen, und selbst explodierendes Knallquecksilber (bis zu 0.3 g) vermochte keine Detonation auszulösen.

Es ist demnach dringend geboten, diese Körperklasse thermochemisch zu untersuchen, um festzustellen, ob bei der Betätigung von Nebenvalenzen Energiequanten umgesetzt werden, die denen der Hauptvalenzen vergleichbar sind, so daß die auffallende Beständigkeit der Kobaltinitrite aus hohen Werten der Bildungswärmen herzuleiten wäre.

463. A. E. Arbusow: Über die Darstellung von Ketonacetalen.

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Laboratorium des Landwirtschaftlichen Instituts zu Nowo Alexandria.]

(Eingegangen am 11. Juli 1907.)

Im letzten Hefte der »Berichte« (vergl. No. 11, S. 3020) findet man eine Publikation von den HHrn. H. Reitter und Edgar Hess: »Über die Darstellung einiger aliphatischer Orthoketonäther und Orthosäureester«, in welcher die Autoren eine neue Modifikation der bekannten Darstellungsmethode von Claisen zur Darstellung von Ketonacetalen angeben.

---

[1]) Ztschr. für anorgan. Chem. **10**, 259.

[2]) Chem.-Ztg. **21**, 893. [3]) Diese Berichte **6**, 1559 [1873].

Seit 2 Jahren mit der Claisenschen Reaktion zur Darstellung der Ketonacetale beschäftigt, bin ich durch das Erscheinen der besagten Publikation gezwungen, die Resultate, die ich in Händen habe, in unveränderter Form zu publizieren, um so mehr, da ich mich, entgegen den Autoren der genannten Abhandlung, mit der Ausarbeitung der theoretischen und praktischen Modifikation gerade derjenigen Claisenschen Reaktion beschäftigte, welche in der Publikation dieser Autoren unter Nr. 2 figuriert, d. h. derjenigen Modifikation, welche nach den Worten der Autoren praktisch keine positiven Resultate gibt; denn sie sagen:

»Bei mehreren Versuchen, die Reaktion 2, welche uns zunächst die zweckdienlichste schien, praktisch kennen zu lernen, sind die für die Kondensation geeigneten Bedingungen leider nicht getroffen worden. Wohl wurde in unseren Destillaten wiederholt der charakteristische pfefferminzartige Geruch des Orthoacetonäthers beobachtet, die Ausbeuten ließen jedoch soviel zu wünschen übrig, daß wir die Versuche abbrachen« (diese Berichte **40**, 3021 [1907]).

Beim genauen Studium der Darstellung von Acetalen durch Einwirkung von Orthoameisensäureester auf Ketone, bin ich nach zahlreichen Versuchen zu folgenden Resultaten gekommen:

1. Chemisch reiner Orthoameisensäureäthylester (wahrscheinlich auch andere) reagiert, entgegen den Angaben von Claisen (vergl. diese Berichte **29**, 1005, 2931 u. ff. [1896]) in ätherischer, wasser- und alkoholfreier Lösung, sowie auch ohne Lösungsmittel, absolut nicht mit chemisch reinen Ketonen.

2. Der Orthoameisensäureester des Äthylalkohols, in Lösung oder auch bei Gegenwart einer großen Menge des einfachen Alkohols, reagiert mit Ketonen unter Bildung von Ketonacetalen und von Ameisensäureäthylester.

3. Der Alkohol erscheint in oben angeführter Reaktion nicht als einfaches Lösungsmittel, sondern nimmt aktiven Anteil an der Reaktion bei der Bildung von Acetalen.

4. Orthoameisensäureäthylester reagiert mit Ketonen bei Gegenwart von starken Mineralsäuren z. B. Schwefelsäure, Salzsäure usw., unter Bildung von Acetalen, wobei eine große Wärmeentwicklung stattfindet.

5. Die Menge der Mineralsäuren in der oben genannten Reaktion läßt sich auf sehr geringe Quantitäten beschränken (weniger als ein Tropfen), ohne Einfluß auf die Endresultate der Reaktion; die Mineralsäuren treten hier somit als typische Katalysatoren auf.

6. Orthoameisensäureäthylester reagiert bei Gegenwart von sehr geringen Mengen Mineralsäuren unter Bildung von Acetalen leicht mit

Ketonen der Fettreihe, schwerer mit denen der fettaromatischen und aromatischen, noch schwieriger mit denen der cyclischen Reihe.

7. Die cyclischen Ketone, so z. B. Menthon, Pulegon, liefern mit Orthoameisensäureäthylester nicht die Acetale, sondern die Zerfallsprodukte der letzteren: Alkohol und Äther der ungesättigten Alkohole.

Alle näheren Daten gedenke ich in kürzester Zeit zu publizieren, vorläufig führe ich nur einige Versuche an, welche die gemachten Angaben erhärten sollen.

Darstellung von Aceton-acetal bei Gegenwart von Alkohol.

Es wurden zur Darstellung angewandt: 320 g Orthoameisensäureester vom Sdp. 145°, der durch wiederholte fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck (unter Anwendung eines Fraktionieraufsatzes) gereinigt war, 100 g wasserfreier Alkohol und 125 g chemisch reines Aceton (aus Bisulfit). Nach ungefähr einer Stunde steigerte sich die Temperatur von 17° Zimmertemperatur auf 35°. Das Volumen der Flüssigkeit verringerte sich stark, und es entwickelte sich der intensiv pfefferminzartige Geruch vom Diäthyläther des Orthoacetons. Nach 5 Tagen wurden die Produkte der Fraktionierung unterworfen, wobei erhalten wurden:

1. Ameisensäureäthylester, $H.COOC_2H_5$, Sdp. 54.5—55.5°, 162 g Ausbeute (ca. theoretisch).

2. Äthylalkohol, Sdp. 77—78°, und

3. Orthoaceton-diäthyläther $(CH_3)_2C(OC_2H_5)_2$, Sdp. 114—115°. Ausbeute 211 g (75 % der theoretischen Menge).

Darstellung des Acetophenon-acetals bei Gegenwart von Alkohol.

Zur Reaktion wurden angewandt 100 g kryst. Acetophenon, 140 g Orthoameisensäureester und 200 g frisch destillierter wasserfreier Alkohol.

Nach 7 Tagen war der Geruch des Acetophenons verschwunden, die Reaktion also beendigt. Nach Trennung der Reaktionsprodukte durch fraktionierte Destillation bei vermindertem Druck und unter Anwendung eines Fraktionieraufsatzes (die leichter siedenden Anteile wurden bei gewöhnlichem Druck abdestilliert) erhielt man Acetophenon-acetal, $CH_3.C(OC_2H_5)_2.C_6H_5$, Sdp. 103.5—104° bei 17 mm Druck. Ausbeute 150 g, also 93 % des theoretischen Wertes.

Darstellung des Aceton-acetals bei Gegenwart von Schwefelsäure.

Angewandt wurden 30 g Orthoameisensäureester und 11.6 g Aceton. Man läßt aus einer Capillare 1 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu-

fließen. Sofort beginnt die Einwirkung. Der Kolbeninhalt erwärmt sich stark; anfangs zumeist grün, färbt er sich nunmehr dunkel; nach 5—10 Minuten konnte man annehmen, daß die Reaktion beendigt sei. Schon bei der ersten Destillation erhält man 2 Fraktionen.

1) Von 60—80°, 14.9 g. 2) Von 80—120°, 23 g.

Der Rest beträgt 3.6 g. Aus der 2. Fraktion wurde nach wiederholtem Destillieren reines Acetal isoliert mit dem Sdp. 114°.

Darstellung des Monochloraceton-acetals (bisher noch unbekannt).

Zur Reaktion wurden angewandt 28 g Chloraceton (Kahlbaum), 44.4 g Orthoameisensäureester, 35 g Alkohol unter Zusatz eines halben Tropfens konzentrierter Schwefelsäure. Die Flüssigkeit färbte sich nach einiger Zeit gelb. Am zweiten Tage wurde dieselbe intensiv rot, und der stechende Chloracetongeruch verschwand. Nach der Trennung wurden 40 g eines farblosen Produktes erhalten, von angenehmem Geruch, Sdp. 57° bei 12 mm, 162—163° bei gewöhnlichem Druck (ohne Korrektion), $d_0^{14} = 1.0002$. Die Analyse ergab, daß ein ganz reines Acetal des Monochloracetons entstanden war.

0.4962 g Sbst.: 0.4181 g AgCl. — 0.4306 g Sbst.: 0.3623 g AgCl.

Daraus berechnen sich 20.84 und 20.81 % anstatt der theoretischen 21.32 % Cl, nach der Formel $CH_3.C(OC_2H_5)_2.CH_2Cl$. Die Ausbeute betrug ca. 90 % der theoretischen Menge.

Mit dieser Mitteilung will ich mir das Recht für die weitere theoretische Bearbeitung der zur Darstellung von Acetalen durch Einwirkung von Orthoameisensäureester auf Ketone bei Gegenwart von Alkohol und starken Mineralsäuren dienenden Reaktion vorbehalten.

Nowo Alexandria (Rußland), 8. Juli 1907.

---

464. Otto Hahn: Über die Strahlung der Thoriumprodukte.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. Juli 1907.)

In einer unlängst in diesen Berichten erschienenen Mitteilung über »ein neues Zwischenprodukt im Thorium«[1]) habe ich kurz über Versuche berichtet, die zu dem Ergebnis geführt hatten, daß der Zerfall des Thoriums in das Radiothorium nicht unmittelbar vor sich geht; daß vielmehr zwischen beiden ein weiteres Produkt existiert, das im Gegen-

[1]) Diese Berichte **40**, 1462 [1907].

satz zum Radiothorium keine α-Strahlen aussendet, in seiner Lebensdauer diesem aber überlegen ist. Für die Zerfallskonstante des Radiothoriums gab ich dabei ungefähr zwei Jahre[1]), für die des neuen Produkts schätzungsweise 7[2]) Jahre an.

Die weiteren Versuche haben nun die Existenz des Zwischenprodukts vollkommen bestätigt, so daß ich in der Folge den vorgeschlagenen Namen Mesothorium dafür gebrauchen werde. In der erwähnten Mitteilung gab ich an, daß bei der technischen Herstellung des Thoriumnitrats das Mesothorium vom Thor abgetrennt wird, das Radiothor dagegen nicht. Es erfolgt dann eine Abnahme der Aktivität, weil das Radiothorium zerfällt. Nach einigen Jahren wird ein niedrigster Stand erreicht, und dann nimmt die Aktivität wieder langsam zu, da mit dem zurückgebildeten Mesothorium auch wieder neues Radiothorium entsteht.

Die exakte Verfolgung der skizzierten Verhältnisse ergab nun Unterschiede in den Aktivitätsbefunden, je nachdem die α-Strahlen oder die Emanation oder schließlich die β-Strahlen zum Vergleich herangezogen wurden.

Es ließ sich hieraus der Schluß ziehen, daß außer dem Radiothor und seinen Abkömmlingen auch die ersten Glieder der Thoriumreihe Strahlen aussenden, und dieser Schluß konnte teils auf indirektem, teils auf direktem Wege bewiesen werden.

Was die α-Strahlen anlangt, so nahm man früher in den Thoriumprodukten vier verschiedene Sorten an. Vor der Abscheidung des Radiothors wurden diese verteilt auf das Thorium, Thorium X, die Emanation und Thorium B. Dann wies ich nach, daß das Radiothorium α-Strahlen aussendet, und folgerte daraus, daß das Thorium selbst wohl strahlenlos sei; denn die von Rutherford und Soddy untersuchten, aus Thor nicht abtrennbaren 25 % α-Aktivität wurden ja augenscheinlich durch das Radiothorium gedeckt.

Die von verschiedenen Seiten erschienenen Mitteilungen über sog. inaktives Thorium fanden hierbei auch eine befriedigende Bestätigung, indem man annehmen konnte, daß bei den untersuchten Präparaten, wenn sie wirklich Thorium vorstellten, aus irgend einem Grunde das Radiothorium abgetrennt war.

Ein fünftes α-Strahlenprodukt fand ich dann in dem aktiven Niederschlag des Thors; es ergab sich nämlich, daß der bis dahin als Tho-

---

[1]) Noch kurz vor meiner Mitteilung erschien von G. A. Blanc — Lincei rend. **16**, 261 [1907] — eine Arbeit »Über die Zerfallskonstante des Radiothoriums«, in der der Wert 737 Tage angegeben wird. Leider konnte mir für eine Bezugnahme die Mitteilung nicht rechtzeitig zugänglich werden.

[2]) Der Wert 7 Jahre ist augenscheinlich zu hoch gegriffen.

fließen. Sofort beginnt die Einwirkung. Der Kolbeninhalt erwärmt sich stark; anfangs zumeist grün, färbt er sich nunmehr dunkel; nach 5—10 Minuten konnte man annehmen, daß die Reaktion beendigt sei. Schon bei der ersten Destillation erhält man 2 Fraktionen.

1) Von 60—80°, 14.9 g. 2) Von 80—120°, 23 g.

Der Rest beträgt 3.6 g. Aus der 2. Fraktion wurde nach wiederholtem Destillieren reines Acetal isoliert mit dem Sdp. 114°.

Darstellung des Monochloraceton-acetals
(bisher noch unbekannt).

Zur Reaktion wurden angewandt 28 g Chloraceton (Kahlbaum), 44.4 g Orthoameisensäureester, 35 g Alkohol unter Zusatz eines halben Tropfens konzentrierter Schwefelsäure. Die Flüssigkeit färbte sich nach einiger Zeit gelb. Am zweiten Tage wurde dieselbe intensiv rot, und der stechende Chloracetongeruch verschwand. Nach der Trennung wurden 40 g eines farblosen Produktes erhalten, von angenehmem Geruch, Sdp. 57° bei 12 mm, 162—163° bei gewöhnlichem Druck (ohne Korrektion), $d_0^{14} = 1.0002$. Die Analyse ergab, daß ein ganz reines Acetal des Monochloracetons entstanden war.

0.4962 g Sbst.: 0.4181 g AgCl. — 0.4306 g Sbst.: 0.3623 g AgCl.

Daraus berechnen sich 20.84 und 20.81 % anstatt der theoretischen 21.32 % Cl, nach der Formel $CH_3.C(OC_2H_5)_2.CH_2Cl$. Die Ausbeute betrug ca. 90 % der theoretischen Menge.

Mit dieser Mitteilung will ich mir das Recht für die weitere theoretische Bearbeitung der zur Darstellung von Acetalen durch Einwirkung von Orthoameisensäureester auf Ketone bei Gegenwart von Alkohol und starken Mineralsäuren dienenden Reaktion vorbehalten.

Nowo Alexandria (Rußland), 8. Juli 1907.

---

464. Otto Hahn: Über die Strahlung der Thoriumprodukte.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. Juli 1907.)

In einer unlängst in diesen Berichten erschienenen Mitteilung über »ein neues Zwischenprodukt im Thorium«[1]) habe ich kurz über Versuche berichtet, die zu dem Ergebnis geführt hatten, daß der Zerfall des Thoriums in das Radiothorium nicht unmittelbar vor sich geht; daß vielmehr zwischen beiden ein weiteres Produkt existiert, das im Gegen-

[1]) Diese Berichte **40**, 1462 [1907].

satz zum Radiothorium keine α-Strahlen aussendet, in seiner Lebensdauer diesem aber überlegen ist. Für die Zerfallskonstante des Radiothoriums gab ich dabei ungefähr zwei Jahre[1]), für die des neuen Produkts schätzungsweise 7[2]) Jahre an.

Die weiteren Versuche haben nun die Existenz des Zwischenprodukts vollkommen bestätigt, so daß ich in der Folge den vorgeschlagenen Namen Mesothorium dafür gebrauchen werde. In der erwähnten Mitteilung gab ich an, daß bei der technischen Herstellung des Thoriumnitrats das Mesothorium vom Thor abgetrennt wird, das Radiothor dagegen nicht. Es erfolgt dann eine Abnahme der Aktivität, weil das Radiothorium zerfällt. Nach einigen Jahren wird ein niedrigster Stand erreicht, und dann nimmt die Aktivität wieder langsam zu, da mit dem zurückgebildeten Mesothorium auch wieder neues Radiothorium entsteht.

Die exakte Verfolgung der skizzierten Verhältnisse ergab nun Unterschiede in den Aktivitätsbefunden, je nachdem die α-Strahlen oder die Emanation oder schließlich die β-Strahlen zum Vergleich herangezogen wurden.

Es ließ sich hieraus der Schluß ziehen, daß außer dem Radiothor und seinen Abkömmlingen auch die ersten Glieder der Thoriumreihe Strahlen aussenden, und dieser Schluß konnte teils auf indirektem, teils auf direktem Wege bewiesen werden.

Was die α-Strahlen anlangt, so nahm man früher in den Thoriumprodukten vier verschiedene Sorten an. Vor der Abscheidung des Radiothors wurden diese verteilt auf das Thorium, Thorium X, die Emanation und Thorium B. Dann wies ich nach, daß das Radiothorium α-Strahlen aussendet, und folgerte daraus, daß das Thorium selbst wohl strahlenlos sei; denn die von Rutherford und Soddy untersuchten, aus Thor nicht abtrennbaren 25 % α-Aktivität wurden ja augenscheinlich durch das Radiothorium gedeckt.

Die von verschiedenen Seiten erschienenen Mitteilungen über sog. inaktives Thorium fanden hierbei auch eine befriedigende Bestätigung, indem man annehmen konnte, daß bei den untersuchten Präparaten, wenn sie wirklich Thorium vorstellten, aus irgend einem Grunde das Radiothorium abgetrennt war.

Ein fünftes α-Strahlenprodukt fand ich dann in dem aktiven Niederschlag des Thors; es ergab sich nämlich, daß der bis dahin als Tho-

---

[1]) Noch kurz vor meiner Mitteilung erschien von G. A. Blanc — Lincei rend. **16**, 261 [1907] — eine Arbeit »Über die Zerfallskonstante des Radiothoriums«, in der der Wert 737 Tage angegeben wird. Leider konnte mir für eine Bezugnahme die Mitteilung nicht rechtzeitig zugänglich werden.

[2]) Der Wert 7 Jahre ist augenscheinlich zu hoch gegriffen.

rium B bekannte Körper komplexer Natur ist und zwei Sorten von α-Strahlen aussendet. Die Träger dieser Strahlen wurden als Thorium B und Thorium C bezeichnet.

Jetzt bin ich zu dem Schlusse gekommen, daß noch eine sechste Sorte von α-Strahlen existiert, indem nämlich das Thorium selbst und nicht nur das Radiothor α-Partikeln emittiert.

Der Beweis hierfür geschah zwar nur auf indirektem Wege, doch führten drei verschiedene Wege zu einem gleichen Resultat.

Die angewandten Methoden waren:

1. Vergleich der Aktivitäten verschieden alter Thorpräparate durch die Wirkung der α-Strahlen und der Emanation.

Die Unterschiede in der Emanationswirkung sind größer als die der α-Strahlen, da die Aktivität des Thoriums selbst als konstante Größe sich den Messungen der α-Strahlen, nicht aber denen der Emanation zuaddiert.

2. Herstellung thorium-X-freier Thorpräparate verschiedenen Alters.

Die nicht abtrennbare α-Aktivität setzt sich aus zwei Größen zusammen, der konstanten Aktivität des eigentlichen Thors und der Aktivität des Radiothors. Ist dieses mit seinen Zerfallsprodukten im Überschuß vorhanden — wie es bei neuen Thorpräparaten der Fall ist —, so wird mit der Abtrennung des Thorium X von der Gesamtmenge ein größerer Bruchteil entfernt, als bei alten Präparaten, wo weniger Radiothor + Thorium X vorhanden ist.

3. Herstellung thorium-X-freien Radiothors.

Die nicht abtrennbare α-Aktivität ist geringer als in irgend einem gewöhnlichen Thorpräparat, da die Aktivität des eigentlichen Thoriums fortfällt.

Das Vorhandensein einer typischen α-Strahlung des eigentlichen Thoriums scheint mir daher erwiesen und die Frage nach dem sog. inaktiven Thorium endgültig erledigt zu sein.

Von der β-Strahlung des Thoriums nahm man bis jetzt an, daß sie lediglich aus dem aktiven Beschlag herrührt. Exakte Versuche über den Ursprung der β-Strahlen des Thoriums wurden von Levin[1]) mitgeteilt. Er konnte durch die Abtrennung des Thorium X vom Thorium oder Radiothorium die β-Aktivität des Thoriums auf wenige Prozent des ursprünglichen Betrages herabdrücken. Levin kommt daher zu dem Schluß, daß weder das Thorium, noch das Radiothor durchdringende β-Strahlen aussendet, und daß solche β-Strahlen nur von dem letzten Produkte Thorium B bezw. C emittiert werden.

---

[1]) Levin, Physikal. Zeitschrift 7, 513.

Neuerdings hat v. Lerch[1]) nachgewiesen, daß auch Thorium A eine Art β-Strahlung abgibt, die sich aber mit der des Thoriums B + C an Durchdringungsvermögen nicht vergleichen läßt. Die Strahlen sind kaum durchdringender als die α-Strahlen, und wahrscheinlich hat man es dabei mit einer Sorte besonders langsamer β-Strahlen oder sogen. δ-Strahlen zu tun.

Bei meinen Versuchen mit Thorpräparaten verschiedenen Alters ergab sich nun die Eigentümlichkeit, daß die β-Aktivität für alte Präparate sich von der für neue nicht in dem Betrage unterschied, als man hätte erwarten sollen. Da nämlich das Thorium B und C immer der Menge der Emanation proportional ist — gleiche Bedingungen vorausgesetzt —, so mußten auch die Schwankungen der β-Aktivität analog denen der Emanationswirkung verlaufen, immer unter der Annahme, daß Thorium B + C die einzigen Ursachen der β-Strahlen im Thorium sind. Da die Versuche dies nicht bestätigten, so mußte noch eine andere Quelle von β-Strahlen in alten Thorpräparaten vorhanden sein.

Hier lag es nun nahe, in dem neu gefundenen Mesothorium die Ursache einer solchen β-Strahlung zu suchen, und in der Tat hat es sich ergeben, daß das Mesothorium β-Strahlen[2]) aussendet. Die oben angeführten Versuche von Levin werden dadurch nicht berührt, seine Thorpräparate enthielten augenscheinlich noch nicht viel Mesothorium, sie waren noch nicht genügend alt; andererseits gelangte aber auch diese geringe Menge wohl gar nicht zur Messung, was man bei dem damals noch nicht bekannten Mesothorium natürlich nicht wissen konnte.

Daß das Mesothorium tatsächlich β-Strahlen aussendet, konnte auch auf direktem Wege bewiesen werden. Es gelang mir, aus alten Thoriumpräparaten Mesothorium abzuscheiden, was sich daraus erkennen läßt, daß sich dessen Aktivität und Emanationskraft dauernd vergrößern. Die so gewonnenen Präparate zeigen eine β-Wirkung, die viel stärker ist als die gleich starker Radiothor- oder gewöhnlicher Thorpräparate unter gleichen Emanationsbedingungen. Ich habe neuerdings ein Präparat hergestellt, das etwa 100-mal mehr β-Strahlen aussendet, als seiner jetzigen α-Aktivität entsprechen würde. Man kann hieraus ersehen, daß die Probe an α-Strahlenwirkung noch ganz beträchtlich zunehmen wird, und zwar so lange, bis das neu entstandene Radiothorium mit dem Mesothorium im radioaktiven Gleichgewicht sich befindet.

---

[1] Physikal. Zeitschrift 7, 913.

[2]) Es ist anzunehmen, daß das Mesothor auch γ-Strahlen aussendet, doch konnte das bis jetzt nicht untersucht werden.

Ich hoffe, in Kürze an anderer Stelle ein ausführliches Zahlenmaterial geben zu können und begnüge mich hier damit, in einer Übersicht die verschiedenen Thoriumprodukte mit den von ihnen ausgesandten Strahlen in ihrer sukzessiven Reihenfolge zusammenzustellen.

Thorium	α-Strahlen
Mesothorium	β- »
Radiothorium	α- »
Thorium X	α- »
Emanation	α- »
Thorium A . . . . langsame	β- »
Thorium B, Thorium C	$\alpha, \beta + \gamma$- »

465. Richard Lorenz: Die elektrolytische Dissoziation geschmolzener Salze.

(Eingegangen am 6. Juli 1907.)

Hr. Kurt Arndt[1]) kommt auf Grund von Bestimmungen über Leitvermögen und Zähigkeit an geschmolzenen Mischungen von Borsäure und Natriummetaphosphat zu dem Schluß, daß die einwertigen Salze im Schmelzflusse vollständig elektrolytisch dissoziiert seien. Er nimmt dies nicht nur für die von ihm untersuchte geschmolzene Lösung an, sondern überträgt diesen Schluß auch auf die reinen, unvermischten Salze. Dies wäre ja nun allerdings eine sehr einfache Lösung der Frage nach dem Dissoziationsgrade der geschmolzenen Salze. Da eine derartige Hypothese von Wichtigkeit ist, kann es zweckmäßig sein, ihr gleich bei ihrem Auftauchen Einwände entgegenzusetzen.

Zunächst einige theoretische Bedenken. Die Gleichung von Kohlrausch-Arrhenius für das elektrolytische Leitvermögen lautet:

$$\varkappa = \alpha . c (u + v) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1).$$

$\varkappa$ = spez. Leitvermögen; α = Dissoziationsgrad; c = chemische Konzentration; u, v = Ionenbeweglichkeiten.

Dividiert man beiderseits durch die Konzentration, so erhält man das Äquivalentleitvermögen:

$$\lambda = \frac{\varkappa}{c} = \alpha (u + v) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2).$$

---

1) Diese Berichte 40, 2937 [1907].

Setzen wir ferner die Ionenbeweglichkeiten umgekehrt proportional den Zähigkeiten η, also

$$(u + v)\,\eta = \text{konst.} \quad \ldots \ldots \quad (3),$$

so ergibt sich der Ausdruck:

$$\lambda\,\eta = \alpha.\text{konst.} \quad \ldots \ldots \quad (4).$$

Kurt Arndt findet nun experimentell bei dem von ihm untersuchten Gemische:

$$\lambda\,\eta = \text{konst.} \quad \ldots \ldots \quad (5)$$

und setzt daraufhin, um diesen Befund mit Gl. (4) in Einklang zu bringen, $\alpha = 1$, d. h. er nimmt vollständige Dissoziation an. Demgegenüber ist jedoch einzuwenden, daß $\alpha = 1$ durchaus nicht der einzige Wert von α ist, der diese beiden Gleichungen (4) und (5) in Einklang bringt. Vielmehr ist jeder beliebige Wert von α hierzu geeignet, wenn er nur die Eigenschaft hat, konstant zu sein. Man kann also mit derselben Berechtigung die Hypothese aufstellen, daß der Elektrolyt zu 50 % oder zu 0.1 % dissoziiert sei. Aus diesen Gründen halte ich es für unberechtigt, aus der Konstanz von $\lambda\eta$ bei den unvermischten reinen Salzen den Schluß auf vollständige Dissoziation zu ziehen. Aber auch bei ein und demselben Elektrolyten in verschiedenen Verdünnungen kann der spezielle Fall vorliegen, daß das Produkt $\lambda\eta$ konstant wird, nämlich dann, wenn eine teilweise Umsetzung zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Körper stattfindet.

Aus der Hypothese der vollständigen elektrolytischen Dissoziation der unvermischten Salzschmelzen ergibt sich ferner eine Konsequenz, die ebenfalls der experimentellen Prüfung zugänglich ist. Wenn ein geschmolzenes Salz lediglich aus einem Haufen von Ionen besteht, so ist die Leitfähigkeit proportional der Zahl der Ionen (Konzentration) und umgekehrt proportional dem Widerstande, den die Ionen bei ihrer Wanderung erfahren. Diesen Widerstand erfahren diese Ionen aber in diesem Falle nur gegen ihresgleichen, weil sonst nichts weiter zugegen ist, als eben dieser Haufen von Ionen. Bestimmen wir die innere Reibung eines derartig vollständig dissoziierten geschmolzenen Salzes, so bestimmen wir abermals den Widerstand, den eine Anzahl von Ionen beim Durchpressen durch ein Feld erfährt, das wiederum ausschließlich aus diesen Ionen gebildet wird. Gleiche Konzentration vorausgesetzt, muß also jedes Ion eine Beweglichkeit aufweisen umgekehrt proportional der inneren Reibung. Der Ausdruck $(u + v)\,\eta$ (siehe Gl. (3)) muß nicht nur bei einem Salze bei verschiedenen Temperaturen, sondern für alle Salze den gleichen Wert haben.

Zur Prüfung der soeben dargelegten Gesichtspunkte steht uns teils älteres Beobachtungsmaterial zur Verfügung, wie ich solches in

meinem Werke »Elektrolyse geschmolzener Salze« gesammelt habe, teils das neuere von R. Lorenz und H. T. Kalmus über Leitvermögen und innere Reibung einiger geschmolzener Salze [1]). In bezug auf letzteres fehlte es zurzeit nur an der Bestimmung der spezifischen Gewichte im Schmelzfluß bei verschiedenen Temperaturen. Da wir gerade an einer derartigen Arbeit hier beschäftigt waren, so habe ich im Interesse dieser Angelegenheit die fehlenden Bestimmungen sofort in Gemeinschaft mit den HHrn. Dr. Kaufler und Direktor Jabs ausgeführt. Tabelle 1 enthält das Material aus der älteren Literatur.

Tabelle 1.

	t	c	λ	η	$\lambda\eta$
Kaliumnitrat	350	18.2	$0.0397 \cdot 10^3$	0.2046	8
Natriumnitrat	350	21.6	$0.0602 \cdot 10^3$	0.2407	15
Ammoniumnitrat	187	18.8	$0.0200 \cdot 10^3$	0.2357	5
Kaliumchlorat	355	16.3	$0.0278 \cdot 10^3$	0.2917	8

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, ist das Produkt $\lambda\eta$ für die vier geprüften ungemischten Salze auch nicht annähernd konstant. Die Hypothese der vollständigen elektrolytischen Dissoziation gilt also jedenfalls nicht in dem Sinne, daß die Konstanz von $\lambda\eta$ von Salz zu Salz dieselbe bleibt.

Die Tabellen 2 und 3 enthalten die Bestimmungen von R. Lorenz mit Kalmus, Kaufler und Jabs für Kaliumnitrat und Natriumnitrat. Diese Zusammenstellung ist geeignet, die in Frage stehende Hypothese für zwei einzelne Salze über ein größeres Temperaturintervall zu prüfen.

Tabelle 2. Kaliumnitrat.

t	s	$a = \varkappa . \eta . 10^4$	$\frac{a}{s} = K$	
343	1.835	183	99.73	98.85
353	1.830	182	99.45	
363	1.824	180	98.69	
373	1.818	178	97.91	
383	1.812	177	97.68	96.78
393	1.806	175	96.90	
403	1.801	173	96.17	
413	1.795	173	96.38	

[1]) Ztschr. für phys. Chem. **59**, 17 und 244 [1907].

Tabelle 3. Natriumnitrat.

t	s	$a = \varkappa\eta \cdot 10^4$	$\frac{a}{s} = K$	
328	1.891	285	154.2	150.7
338	1.885	283	150.1	
348	1.878	280	149.1	
358	1.871	278	148.6	148.2
368	1.864	276	148.1	
378	1.858	275	148 0	
388	1.851	273	147.5	146.8
398	1.844	271	146.95	
408	1.838	269	146.35	
418	1.831	268	146.37	

Man ersieht aus den Tabellen, daß der Ausdruck K der vorletzten Spalte (welcher konstant sein sollte) bei Kaliumnitrat etwas konstanter als bei Natriumnitrat ist. In beiden Fällen findet jedoch eine ganz deutliche Abnahme statt, die die Versuchsfehler (0.9 %) überschreitet. Diese Abnahme ist durch die Bildung von Mittelwerten aus einzelnen Teilen der vorletzten Kolonne in der letzten Kolonne hervorgehoben. Aus diesen Tabellen läßt sich nur ein einziger von weiteren Hypothesen (als denen der gewöhnlichen Dissoziationstheorie) freier Schluß ziehen, nämlich, daß der Dissoziationsgrad dieser Salze sich nicht sehr bedeutend mit der Temperatur ändert. Man kann aber nicht daraus schließen, wie groß er ist. Der Schluß, daß sich der Dissoziationsgrad der geschmolzenen Salze mit der Temperatur nicht sehr wesentlich ändert, ist aber keineswegs neu, ich beanspruche vielmehr dafür die Priorität, denn ich habe ihn im Schlußkapitel meines schon zitierten Werkes klar und deutlich entwickelt und nach Möglichkeit zu begründen versucht. Ich finde ihn durch das hier mitgeteilte Beobachtungsmaterial nur bestätigt.

Zürich, Laborat. für physik. Chemie und Elektrochemie am eidg. Polytechnikum, 4. Juli 1907.

466. Julius Tafel und Hans Hahl: Vollständige Reduktion des Benzylacetessigesters.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 8. Juli 1907.)

Vor einigen Jahren haben Tafel und Friederichs[1]) mitgeteilt, daß man in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung den Acetessigester elektrolytisch reduzieren kann und daß dabei pro Molekül nahezu sechs Atome Wasserstoff verbraucht werden, daß also die Reduktion nicht nur auf die Ketongruppe, sondern auch auf die Carboxylgruppe sich erstreckt. Wir haben uns nun bemüht, die Hauptprodukte der elektrolytischen Reduktion von β-Ketonsäureestern zu isolieren, haben aber zunächst statt des Acetessigesters den Benzylacetessigester (I) verwendet, weil zu erwarten stand, daß bei ihm die Trennung der Reduktionsprodukte geringere Schwierigkeiten bieten werde, als bei jenem.

Die Liste der von vornherein möglichen Reduktionsprodukte des Benzylacetessigesters ist sehr groß. Selbst wenn wir von dem mit Sicherheit zu erwartenden Zusammentreten zweier Moleküle (z. B. unter Pinakonbildung) und von acetalartigen Körpern absehen, zählen wir noch 14 verschiedene Möglichkeiten.

Von diesen haben wir in dem Reaktionsprodukt nachgewiesen: β-Benzyl-γ-Oxybuttersäureester (II), β-Benzyl-Normalbuttersäureester (III), β-Benzyl-α,γ-Diketonormalbutan (Benzylacetessigaldehyd) (IV) und Benzylbutyl-äthyl-äther (V), von denen die beiden letzteren bisher noch nicht bekannt waren. Das auffallendste und unerwartete Resultat der Untersuchung ist jedoch die Beobachtung, daß ein beträchtlicher Teil des Ketonsäureesters vollständig zum Kohlenwasserstoff, dem bisher ebenfalls unbekannten β-Benzylbutan (VI) reduziert wird.

I.	II.	III.	IV.
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
CO	$CH.OH$	CH_2	CO
$CH.C_7H_5$	$CH.C_7H_7$	$CH.C_7H_7$	$CH.C_7H_7$
$COOC_2H_5$	$COOC_2H_5$	$COOC_2H_5$	CHO

V.	VI.
CH_3	CH_3
CH_2	CH_2
$CH.C_7H_7$	$CH.C_7H_7$
$CH_2.O.C_2H_5$	CH_3

[1]) Diese Berichte **37**, 3187 [1904].

Die Tabelle zeigt, daß alle für den Wasserstoff im Molekül vorhandenen Angriffspunkte tatsächlich von ihm angegriffen werden, und da wir einen nicht unbeträchtlichen Teil des Reduktionsprodukts nicht entwirrt haben, zweifeln wir nicht daran, daß sämtliche 14 mögliche monomolekulare Produkte sich in dem rohen Reduktionsprodukt vorfinden, wenn auch vielleicht z. T. in sehr geringer Menge.

Es sei besonders hervorgehoben, daß wir bisher bei den ersten. ziemlich willkürlich gewählten Versuchsbedingungen der Elektrolyse stehen geblieben sind. Durch Variation derselben wird sich wohl kaum am allgemeinen Resultat etwas ändern, dagegen werden sich die Mengenverhältnisse der Produkte in weiten Grenzen nach Belieben gestalten lassen. Übrigens war auch bei unseren bisherigen Versuchen die Ausbeute an Benzylacetessigaldehyd recht verschieden, während die Ausbeute an Kohlenwasserstoff sehr konstant blieb. Hr. cand. chem. Jürgens ist erfolgreich damit beschäftigt, solche Variationen zugunsten der Ausbeute an Kohlenwasserstoff auszuführen und die Reaktion auf andere substituierte Acetessigester und auf Malonsäureester auszudehnen.

Bezüglich des Weges, welchen die Reduktion des Benzylacetessigesters nimmt, ist von Interesse, daß nach einem besonderen Versuch fertiger Benzyl-oxybuttersäureester (II) unter Bedingungen, welche nach den Resultaten von Jürgens für die Bildung von Kohlenwasserstoff am günstigsten sind, keine Spur des letzteren liefert. Die hieraus zu ziehenden Schlüsse sind in der folgenden Abhandlung diskutiert.

Experimentelles.

Reduktionsverfahren.

Wir haben die Reduktion ausschließlich an präparierten Bleikathoden[1]), und zwar mit einer Lösung ausgeführt, welche in 100 ccm 7.5 g im Vakuum frisch destillierten Benzylacetessigesters, 22.5 g 30-prozentige Schwefelsäure und im übrigen 96-prozentigen Alkohol enthielt.

Ein Versuch mit 20 ccm dieser Flüssigkeit im geschlossenen Apparat[1]) mit 2.4 Ampere und ca. 20 qcm Kathodenfläche bei ca. 25° ergab einen maximalen Nutzeffekt von 47 % und bei $2^1/_2$-stündiger Dauer einen Gesamtwasserstoffverbrauch von 240 ccm pro g Substanz, während die Wirkung von 4 Atomen Wasserstoff pro Molekül des Esters 212 ccm verlangen würde.

Versuche in größerem Maßstab wurden unter analogen Bedingungen im offenen Apparat[1]) mit 35 g Ester angestellt.

---

[1]) Diese Berichte **33**, 2209 [1900]. In der damaligen Überschrift ist zu setzen: Friederichs statt Friedrichs.

Allgemeine Verarbeitung des Reduktionsproduktes.

Das Produkt war eine farblose oder schwach gelbe Flüssigkeit, auf der eine geringe Menge eines gelben Öls schwamm. Das Ganze wurde in das doppelte Volumen Eiswasser gegossen, wobei sich reichlich Öl abschied, und mit Äther ausgeschüttelt.

Die ätherischen Auszüge von 3 Reduktionsversuchen, also zusammen aus 105 g Benzylacetessigester, wurden vereinigt und mit Sodalösung durchgeschüttelt, welcher die durch Verseifung während der Reduktion gebildeten Säuren aufnehmen sollte. Es gingen aber nur minimale Mengen in Lösung. Nach Trocknen über Natriumsulfat hinterließ die ätherische Lösung 75 g eines gelblichen Öls, welches, wieder mit Äther verdünnt, zunächst zur Entfernung von Ketonen und Aldehyden mit Natriumbisulfitlösung ausgeschüttelt wurde. Vom entstehenden Niederschlag wurde abgesaugt (s. unten). Das Unveränderte wurde wieder von Wasser und Äther befreit und nun unter 35 mm Druck im Ölbad bis 110° Siedetemperatur erhitzt, wobei ein großer Teil des Kohlenwasserstoffs (10.5 g) abdestillierte. (Fraktion A). Da bei höherem Erhitzen im Rückstand Zersetzung eintrat, wurde die weitere fraktionierte Destillation in einem durch Abkühlen von Holzkohlenpulver mit flüssiger Luft erzeugten Vakuum[1]) vorgenommen und zwar wurden 3 Fraktionen aufgefangen: B bis 80° (5.5 g), C von 80—125° (33 g) und D 125—185° (11 g), von denen die erste zum Teil noch aus Kohlenwasserstoff bestand. Im Destillationskolben blieb nur eine geringe Menge eines dunkelbraun gefärbten, zähflüssigen Rückstands, welcher nicht weiter untersucht wurde. Die beiden höheren Fraktionen wurden zur Scheidung der verseifbaren von den unverseifbaren Bestandteilen mit einer Lösung der gleichen Menge Kaliumhydroxyds in 4 Teilen 50-prozentigen Alkohols 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann wurde mit Wasser verdünnt und das sich ausscheidende nicht verseifte Öl mit Äther aufgenommen. Die alkalische Lösung enthielt die bei der Verseifung gebildeten Säuren. Die nicht verseifbaren Anteile bestehen, ihrem Verhalten gegen metallisches Natrium nach zu schließen, zum Teil aus Alkoholen, enthalten aber auch gegen Natrium beständige Äther. Aus der Fraktion C konnten wir den Benzylbutyl-Äthyl-Äther isolieren, während uns eine Entwirrung des unverseifbaren Teils von D nicht geglückt ist.

Im Folgenden ist für jedes der analysierten Produkte die Art der Abtrennung und Reinigung unter Bezugnahme auf dieses Kapitel beschrieben.

---

[1]) Versuchsanordnung wie diese Berichte **39**, 3629 [1906].

α-Benzyl-β-Oxy-buttersäure.

Der Ester der Säure geht in der Hauptsache in die Fraktion C, fand sich aber in kleineren Mengen auch in D. Die Verseifungslauge von C liefert beim Ansäuern mit Salzsäure ein Öl, das mit Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet nach dem Abdunsten des Äthers krystallinisch erstarrt (8.5 g). Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol war die Säure rein (5.2 g).

0.1158 g Sbst.: 0.2869 g CO_2, 0.0791 g H_2O. — 0.1173 g Sbst: 0.2924 g CO_2, 0.0795 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68.03, H 7.22.
Gef. » 67.53, 67.94, » 7.50, 7.50.

Eine Äquivalentbestimmung durch Titration mit Baryt ergab 194.8 statt der berechneten Zahl 194. Der Schmelzpunkt war 128—130°, während Franz Louis Ehrlich[1]), welcher die gleiche Säure aus Benzylacetessigester mit Natriumamalgam dargestellt hat, 152—153° angibt. Wir haben aber an einem nach seiner Methode dargestellten Präparat ebenfalls 128—130° beobachtet. In der Schwerlöslichkeit des Silber-, Zink- und Kupfersalzes stimmt unsere Säure gleichfalls mit der Ehrlichschen überein.

α-Benzyl-buttersäure.

Die Säure fand sich neben der eben behandelten sowohl in dem Soda-Auszug des ursprünglichen Reduktionsprodukts als in den verseifbaren Anteilen der beiden Fraktionen C und D und geht, wenn man das Gemisch der Säuren mit wenig Benzol auszieht, in dieses über. Die völlige Trennung von der Oxysäure macht Schwierigkeiten. Wir haben sie wenigstens annähernd durch Destillation (Sdp_{36}. 195—200°) erreicht und haben das ölige, auch im Eiskochsalzgemisch nicht erstarrende Destillat in das charakteristische, sehr schwer lösliche Silbersalz übergeführt.

0.2643 g Sbst.: 0.0986 g Ag. — 0.1558 g Sbst.: 0.0583 g Ag.

$C_{11}H_{13}O_2Ag$. Ber. Ag 37.67. Gef. Ag 37.83, 37.42.

Die Säure wurde zuerst von Baeyer und Jackson[2]) und später von Anschütz und Berns[3]) dargestellt und von beiden als Öl beschrieben. Erstere geben den Siedepunkt ohne Druckangabe zu 272°, letztere bei 13 mm zu 172—174° an. Die Erstgenannten heben die Schwerlöslichkeit des Silbersalzes hervor.

β-Benzyl-α,γ-Diketobutan.

Der Ketonaldehyd ist als einzig faßbares Produkt in dem oben erwähnten, durch Schütteln des Reduktionsprodukts mit Bisulfitlösung entstehenden Niederschlag enthalten. Seine Menge schwankte bei den einzelnen Operationen sehr stark, doch haben wir sie nicht bestimmt, sondern den noch feuchten Niederschlag weiter verarbeitet. Er besteht

---

[1]) Ann. d. Chem. **187**, 26 [1877].

[2]) Diese Berichte **13**, 118 [1880]. [3]) Ann. d. Chem. **261**, 306.

aus gelblichen Krystallen und liefert beim Erwärmen mit verdünnten Säuren ein Öl, welches in einem mit Holzkohle und flüssiger Luft erzeugten Vakuum zwischen 76° und 81° überging.

Die Menge des Destillates variierte zwischen 0.2 und 2.5 g pro 100 g Benzylacetessigester. Es ist ein intensiv gelbes, leicht bewegliches Öl von scharfem, ätherischen Geruch und liefert mit Fuchsinschwefligsäure die violette Aldehydreaktion. Eine kleine, längere Zeit an der Luft gestandene Probe gab diese Reaktion nicht mehr, der Aldehyd war also wohl oxydiert worden. Mit reinem Phenylhydrazin bildet die Substanz ein Bis-Phenylhydrazon, welches man in der theoretisch berechneten Ausbeute erhält, wenn man mit 2 Mol Phenylhydrazin ½ Stunde im Wasserbade erhitzt. Die entstandene harte, gelbe Masse wurde einmal aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

0.1916 g Sbst.: 0.5433 g CO_2, 0.1323 g H_2O. — 0.1396 g Sbst.: 19.7 ccm N (21°, 753 mm). — 0.1060 g Sbst.: 14.4 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{23}H_{24}N_4$. Ber. C 77.52, H 6.74, N 15.72.
Gef. » 77.29, » 6.83, » 15.87, 15.70.

Das β-Benzyl-α,γ-diketobutan-Bisphenylhydrazon bildet eine hellgelbe, lichtbeständige Krystallmasse vom Schmp. 149°, welche sich leicht in Benzol und Äther, schwer in heißem Alkohol und Petroläther, nicht in Wasser auflöst. Aus Alkohol erscheint der Körper bei langsamer Krystallisation in Krystallkörnern, welche unter dem Mikroskop gut ausgebildete Flächen und reiche Durchwachsung zeigen.

β-Benzylbutyl-äthyl-Äther.

Der Äther findet sich in dem nicht verseifbaren Teil der Fraktion C und wird bei dem oben geschilderten Verfahren in ätherischer Lösung gewonnen. Diese hinterließ beim Verdampfen des Lösungsmittels 3.2 g eines leicht beweglichen, dunkel gefärbten Öls. Es enthielt neben dem gesuchten Äther noch andere Stoffe, vermutlich Alkohole, welche im Gegensatz zum Äther von Natrium angegriffen werden. Zur Abscheidung der letzteren wurde das Öl mit Petroläther verdünnt und mit fein verteiltem Natrium[1]) versetzt. Die schon in der Kälte heftige Reaktion wurde durch längeres Kochen am Rückflußkühler im Wasserstoffstrome zu Ende geführt. Dann wurde von unangegriffenem Natrium abgegossen und in die schwach trübe Flüssigkeit trockne Kohlensäure eingeleitet, wobei ein gelbbrauner Niederschlag ausfiel (s. unten). Das Filtrat von diesem hinterließ beim Verdunsten ein gelbes Öl (1.2 g), welches bei der fraktionierten Destillation 0.4 g eines farblosen, zwischen 156° und 162° siedenden Öls lieferte, das mit

[1]) Bereitet nach der Vorschrift von Brühl, diese Berichte **35**, 3516 [1902], Anm. 3.

Natrium nicht reagiert. Eine Wiederholung des ganzen Versuchs ergab genau das gleiche Resultat. Beide Produkte wurden analysiert.

0.1172 g Sbst.: 0.3482 g CO_2, 0.1099 g H_2O. — 0.0812 g Sbst.: 0.2420 g CO_2, 0.0747 g H_2O.

$C_{13}H_{20}O$. Ber. C 81.30, H 10.40.
Gef. » 80.97, 81.28, » 10.40, 10.22.

Analyse, Entstehung und Reaktionslosigkeit gegen Natrium lassen keinen Zweifel, daß in diesem Produkte der gesuchte, bisher nicht bekannte Benzylbutyl-äthyl-Äther vorlag. Er zeigt einen angenehmen ätherischen Geruch.

Der oben erwähnte, mit Kohlensäure erhaltene, gelbbraune Niederschlag zersetzte sich schon in Berührung mit Wasser unter Ölabscheidung. Aus diesem Öl (1.1 g) konnten wir aber keine einheitliche Substanz in zur Analyse genügender Menge gewinnen.

β-Benzyl-*normal*-butan.

Dieser Kohlenwasserstoff bildet zusammen mit einem ungesättigten Kohlenwasserstoff die niedrigst siedende der oben genannten Fraktionen. Sie wurde in 2 Fällen zur ersten Orientierung direkt analysiert.

0.1947 g Sbst.: 0.6345 g CO_2, 0.1930 g H_2O. — 0.1104 g Sbst.: 0.3665 g CO_2, 0.0950 g H_2O.

$C_{11}H_{16}$. Ber. C 89.20, H 10.80.
Gef. » 88.85, 90.30, » 10.98, 9.51.

Das Vorhandensein von ungesättigten Verbindungen verrät sich außer durch die Analysenzahlen durch das Verhalten gegen Permanganat und gegen konzentrierte Schwefelsäure. Ersteres wird beim Schütteln sofort reduziert, letztere färbt sich dunkelbraun. Zur Entfernung des ungesättigten Anteils wurde in der Schüttelmaschine mit Schwefelsäure behandelt, bis der Kohlenwasserstoff mit neuer Schwefelsäure sich erst nach einigem Schütteln gelb färbte, und zwar wurde für diese Reinigung die Fraktion A vereinigt mit einem Destillat, welches aus Fraktion B durch Destillation bei 35 mm Druck bis zur Siedetemperatur 130°[1]), gewonnen war (2.1 g), und welches gleichfalls fast nur aus Kohlenwasserstoffen bestand. Die Reinigung mit Schwefelsäure brachte ziemlich große Verluste, die Menge des Rohprodukts ging von 12.5 g auf 8.1 g zurück; diese wurden zweimal fraktioniert. 6.5 g gingen zwischen 203° und 204° (750 mm) über.

0.0993 g Sbst.: 0.3245 g CO_2, 0.0978 g H_2O. — 0.1466 g Sbst.: 0.4802 g CO_2, 0.1456 g H_2O. — 0.2017 g Sbst.: 0.6603 g CO_2, 0.1985 g H_2O.

$C_{11}H_{16}$. Ber. C 89.2, H 10.8.
Gef. » 89.12, 89.28, 89.24, » 10.87, 10.98, 10.90.

---

[1]) Der höher siedende Rest wurde mit Fraktion C weiter verarbeitet.

Das β-Benzylbutan ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch, welche alkalische Permanganatlösung beim Schütteln nicht entfärbt. Seine physikalischen Eigenschaften sollen erst bestimmt werden, wenn größere Mengen von scharfem Siedepunkt dargestellt sind. Brom wirkt rasch substituierend ein. Beim Kochen des entstehenden Substitutionsprodukts entweichen große Mengen Bromwasserstoff und der Rückstand nimmt Brom sofort auf. Aber es ist uns nicht gelungen, das vermutlich entstandene Dibromid krystallisiert zu erhalten, was wir zwecks Kontrolle der Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs versucht haben. Übrigens ist der letztere durch die scharf stimmenden Analysen, durch die Entstehung und den Siedepunkt als Benzylbutan einwandfrei bestimmt. Das etwa noch in Betracht kommende Normalbutylbenzol, das sich bei der Reduktion des Benzylacetessigesters unter Abspaltung der Carboxäthylgruppe bilden könnte, ist bekannt und siedet mehr als 20° tiefer als unser Kohlenwasserstoff.

---

467. Julius Tafel: Über Zwischenprodukte bei chemischen Reaktionen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 8. Juli 1907.)

Vor kurzem hat A. Wohl[1]) in einer interessanten Arbeit über Oxyfumar- und Oxymaleinsäure Betrachtungen kinetischer Natur mitgeteilt, nach welchen »die ziemlich allgemein als selbstverständlich betrachtete Voraussetzung« fortfallen soll, »daß eine chemische Verbindung nur dann Zwischenprodukt eines Vorganges sein könne, wenn sich an ihr bei gleicher Temperatur und im gleichen Medium der Endvorgang herbeiführen lasse.«

Die Frage nach den Zwischenprodukten steht nun gerade bei elektrochemischen Vorgängen häufig im Vordergrund und die in der vorhergehenden Abhandlung geschilderten Befunde geben mir willkommenen Anlaß, mich zu dieser Frage zu äußern und die schweren Bedenken hervorzuheben, welche ich gegen die Wohlsche Entwicklung hege. Ich halte dies für um so notwendiger, als ich zugebe, daß jene Entwicklung auf den ersten Blick viel Bestechendes hat und weil ich daher annehmen muß, daß sie vielfach als bequeme Antwort

---

[1]) Diese Berichte 40, 2291 [1907].

auf die schwierige Frage nach dem tatsächlichen Wege eines chemischen Vorgangs benutzt werden wird, wenn sie unwidersprochen bleibt.

Wohl knüpft seine Entwicklung an einen experimentellen Fall, auf den sie nach seinen eigenen Versuchen nicht anwendbar ist. Trotzdem scheint mir dieser Fall für die ganze Entwicklung maßgebend gewesen zu sein. Es handelt sich nämlich bei ihm, wie bei den anderen von Wohl noch angezogenen Fällen (Alkohol-Gärung, Entstehung von Fumar- und Maleinsäure) um die Annahme der intramolekularen Zersetzung eines primär gebildeten Moleküls im Entstehungszustande, also um eine spezielle Klasse von Zwischenreaktionen. Wohl nimmt an, daß in diesem Falle die bei der primären Reaktion entstehenden Moleküle des Zwischenprodukts infolge der Reaktionswärme eine Zeitlang »in einem Zustand sind, der einer höheren Temperatur entspricht, als sie sonst Molekeln bei der vom Thermometer angezeigten Temperatur erreichen« und daß infolgedessen ein Zerfall seiner Zwischenmoleküle eintrete, welcher unter normalen Verhältnissen nicht eintreten würde.

Ich bezweifle nun nicht, daß in der Tat solche »Überhitzungen« auftreten, aber ich halte für sicher, daß wenn ein Molekülteil in irgend einer Weise unter so heftiger Erschütterung (Überhitzung«) des Ganzen reagiert, daß ein anderer Teil des gleichen Moleküls zertrümmert wird, diese Zertrümmerung im Moment der primären Reaktion, als im Moment der stärksten Erschütterung stattfinden wird[1]), so daß man also in diesen Fällen überhaupt keinen Grund hat, die intermediäre Existenz eines Zwischenprodukts anzunehmen.

Andererseits scheint mir die Übertragung des Wohlschen Gedankens auf solche Fälle, in welchen ein sekundär mit fremden Molekülen reagierendes Primärprodukt als Zwischenprodukt angenommen wird, unstatthaft zu sein. Hier ist die Wohlsche Auffassung an die Annahme von Molekülen gebunden, welche eine erhebliche Zeit lang, nämlich bis zum Zusammentreffen mit solchen Fremdmolekülen in einer für die Reaktion geeigneten Situation[2]), »überhitzt« bleiben. Ich bin nun der Ansicht, daß unsere Kinetik einem derartigen Sachverhalt keine merkliche Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit

[1]) Für die Annahme, daß die Reaktion im einzelnen Molekül eine merkliche Zeit brauche, bestehen — meines Wissens — keine Anhaltspunkte.

[2]) Für polymolekulare Reaktionen komplizierter Moleküle dürfte eine kinetische Ableitung des Massenwirkungsgesetzes weniger die Moleküle mit höchster Geschwindigkeit als vielmehr die geeignete Situation beim Zusammenstoß zur Erklärung der Langsamkeit des Reaktionsverlaufs heranziehen. Übrigens gilt die folgende Ableitung für beide Annahmen.

zuerkennen kann. Es erhellt dies, sobald man die quantitative Seite der Sache auch nur überschlagsweise in Rücksicht zieht.

Ich supponiere einen für die Überschlagsrechnung bequemen, für die Wohlsche Anschauung sehr günstigen Fall: die Mischung zweier Gase reagiere so, daß in 1 Sekunde 10 % der Moleküle des einen Gases umgewandelt werden[1]. Damit ist ausgesagt, daß (wenn der Anfangszustand fiktiv als stationär angenommen wird) jedes der Moleküle jenes Gases im Mittel alle 10 Sekunden einen Zusammenstoß erleidet, der es in eine die Umwandlung ermöglichende und erzwingende Situation bringt.

Ich nehme weiter an, die beiden Gase haben das Molekulargewicht 100 und stehen bei 20° unter Atmosphärendruck; dann ist — nach allem, was wir darüber wissen[2] — die mittlere Weglänge eines Moleküls nicht größer, wahrscheinlich aber viel kleiner als 0.00001 cm. Die mittlere Geschwindigkeit berechnet sich zu rund 26000 cm/sec. und damit die mittlere Zahl der Zusammenstöße in 10 Sekunden zu wahrscheinlich weit mehr als 26 Milliarden. Während dieser Zeit hat das Molekül einen die Umsetzung hervorrufenden Zusammenstoß zu gewärtigen. Es dürfte also reichlich Zeit haben, ehe es letzteren empfängt, seine »lokale Überhitzung« mit der Umgebung auszugleichen. Haben wir statt dem Gas eine Flüssigkeit, so bleibt bei unveränderter Annahme über die Reaktionsgeschwindigkeit die Zahl der die Umwandlung hervorrufenden Zusammenstöße gleich, während infolge der höheren Konzentration die Gesamtzahl der Zusammenstöße noch wesentlich höher wird als im Gas.

Auf Grund dieser Überlegung muß ich den eingangs zitierten Satz zum mindesten in seiner Allgemeinheit für unrichtig erachten und nach wie vor an der darin negierten logischen Voraussetzung für die Formulierung von Zwischenprodukten festhalten.

So darf also z. B. bei der Bildung des in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Kohlenwasserstoffs aus Benzylacetessigester die intermediäre Bildung von Benzyloxybuttersäureester nicht angenommen werden, weil der letztere im isolierten Zustand unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen nicht zum Kohlenwasserstoff reduziert wird. Man hat vielmehr anzunehmen, daß nur solche Moleküle des Benzylacetessigesters in Kohlenwasserstoffmoleküle verwandelt werden, bei welchen das erste Zusammentreffen mit entladenen Wasserstoffatomen in einer Situation erfolgt, die zur Reduktion

---

[1] Die angenommene Reaktionsgeschwindigkeit ist so groß, daß sie nach den gewöhnlichen reaktionskinetischen Methoden nicht mehr messend verfolgt werden könnte.

[2] Vergl. O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase, Breslau 1877, S. 142.

der Carboxäthylgruppe oder vielleicht zur gleichzeitigen[1]) Reduktion der Carbonyl- und Carboxäthylgruppe führt. Vielleicht spielen aber in solchen Fällen auch Molekülteile mit freien Valenzen (ungesättigte Moleküle) als ephemere Gebilde eine Rolle.

---

468. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über die im ostindischen Sandelholzöl vorkommenden Sesquiterpene.)

[Mitteilung aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Juli 1907.)

Das aus dem Holz von *Santalum album* L. gewonnene ätherische Öl enthält als Hauptbestandteil einen tricyclischen und bicyclischen primären Alkohol $C_{15}H_{24}O$. In dem Vorlauf wurde außer sauren Bestandteilen[2]), Ketonen, dem Kohlenwasserstoff Santen, C_9H_{14}, hauptsächlich Sesquiterpen nachgewiesen. v. Soden und Müller[3]) beschäftigten sich mit diesem Hauptbestandteil des Vorlaufs; alsdann zeigt Guerbet[4]), daß in diesem Sesquiterpen ein α- und β-Santalen zu unterscheiden ist. Guerbet konstatiert für das α-Santalen: $d_0 = 0.9134$, $[\alpha]_D = -13.9^0$, für das β-Santalen: $d_0 = 0.9139$, $[\alpha]_D = -28.55^0$; es gelingt Guerbet, einige Derivate zu gewinnen. v. Soden[5]) berichtet alsdann, daß das früher von ihm und Müller aufgefundene Santalen sich im wesentlichen mit dem β-Santalen Guerbets decke; die optische Drehung des β-Santalens dürfte aber über -30^0 liegen. Weitere Mitteilungen über die Natur dieser Sesquiterpene liegen bisher nicht vor, namentlich nicht darüber, ob eine oder zwei doppelte Bindungen vorhanden sind; ebensowenig ist ein Abbau der Santalene durchgeführt.

Nachdem es gelungen war nachzuweisen, daß das »Rohsantalol« aus einem tricyclischen und bicyclischen primären Alkohol besteht, nachdem ferner gezeigt war (vergl. Semmler und Bartelt, loc. cit.), daß in der Teresantalsäure, die sich neben dem zugehörigen Alkohol »Teresantalol« und Aldehyd »Teresantalal« (vergl. spätere Abhandlung)

[1]) Die analoge Annahme habe ich für die Bildung von Camphidin aus Camphersäureimid gemacht. Diese Berichte **34**, 3276 [1901].

[2]) Vergl. über Teresantalsäure: Semmler und Bartelt, diese Berichte **40**, 1363 [1907], woselbst die weitere Literatur angegeben ist.

[3]) Pharm. Ztg. **44**, 258 [1899]; Chem. Zentralbl. **1899**, I, 1082.

[4]) Compt. rend. **130**, 417 [1900]; Bull. soc. chim. **3**, 217; Compt. rend. **130**, 1324.

[5]) Archiv d. Pharm. **238**, 353.

ebenfalls im ostindischen Sandelholzöl findet, ein neues tricyclisches System vorliegt, war es von großer Wichtigkeit festzustellen, ob nicht etwa auch die Santalene zu einem von diesen Systemen gehören. Ich schicke voraus, daß es sich in der Tat herausgestellt hat, daß die beiden Sesquiterpene α- und β-Santalen, $C_{15}H_{24}$, zu den beiden Santalolen, $C_{15}H_{24}O$, in sehr naher verwandtschaftlicher Beziehung stehen. Es ist gelungen, durch Abbau zu denselben Derivaten zu gelangen. Diese Verwandtschaft zwischen Kohlenwasserstoff und Alkohol ist um so auffallender, als man hätte erwarten sollen, daß die Santalene die Bruttoformel $C_{15}H_{22}$ haben oder die Santalole $C_{15}H_{26}O$, da die in den ätherischen Ölen vorkommenden Alkohole gewöhnlich die Hydratisierungsprodukte der Terpene bezw. Sesquiterpene sind.

α-Santalen, $C_{15}H_{24}$.

Durch fraktionierte Destillation des Vorlaufs des ostindischen Sandelholzöls gelingt es, die Sesquiterpene von den übrigen Bestandteilen abzutrennen, indem man schließlich über metallischem Natrium destilliert. Setzt man die Fraktionierung genügend lange fort, so erhält man ein α-Santalen vom $Sdp_9. = 118-120^0$, $n_D = 1.491$, $d_{20} = 0.8984$, $\alpha_D = -15^0$ (100-mm-Rohr), Mol.-Ref. gef. 65.8, während sich für $C_{15}H_{24}|^{=} = 64.45$ und für $C_{15}H_{24}|\overline{\overline{2}} = 66.15$ berechnet. Man ersieht hieraus, daß sich die Molekularrefraktion fast jener eines Sesquiterpens mit zwei doppelten Bindungen nähert.

β-Santalen, $C_{15}H_{24}$.

Die höher siedenden Anteile der Sesquiterpene im ostindischen Sandelholzöl enthalten das β-Santalen: $Sdp_9. = 125-127^0$, $n_D = 1.4932$, $d_{20} = 0.892$, $\alpha_D = -35^0$ (100-mm-Rohr), Mol.-Ref. gef. 66.55, während sich für $C_{15}H_{24}|\overline{\overline{2}}$ 66.15 berechnet. Schon hieraus geht hervor, daß wir es im β-Santalen mit einem bicyclischen, zweifach ungesättigten Sesquiterpen zu tun haben. Man erkennt ferner, daß die Siedepunkte beider Sesquiterpene nur um ca. 7^0 aus einander liegen und daß das β-Santalen bedeutend stärker nach links dreht, als man bisher angenommen hat.

Schon der rein äußere Vergleich zwischen dem α- und β-Santalen einerseits und dem α- und β-Santalol andererseits weist eine große Ähnlichkeit auf. Auch das α-Santalol besitzt ein großes Inkrement analog jenem des α-Santalens.

Tricyclisches Eksantalal, $C_{11}H_{16}O$ [1]).

8 g α-Santalen werden mit Benzol verdünnt und etwas Wasser versetzt, alsdann 3 Stunden hindurch ein lebhafter Strom von Ozon

[1]) Vergl. Semmler und Bode, diese Berichte **40**, 1124 [1907].

hindurchgeleitet; darauf wird mit Wasserdampf abgetrieben, das Destillat mit Äther ausgeschüttelt und in üblicher Weise weiter verarbeitet. Man erhält ein Produkt vom $Sdp_9 = 112—116^0$, $d_{20} = 1.00$, $n_D = 1.4872$, $\alpha_D = +$ ca. 4^0, Mol.-Ref. gef. 47.18, ber. für Aldehyd $C_{11}H_{16}O = 46.81$.

0.1368 g Sbst.: 0.4016 g CO_2, 0.1234 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O$. Ber. C 80.50, H 10.00.
Gef. » 80.01, » 10.02.

Aus diesem Körper wurden das Oxim, das Nitril und die Säure in bekannter Weise dargestellt und schließlich eine Eksantalsäure $C_{11}H_{16}O_2$ vom Schmp. 68° erhalten.

Tricyclisches Eksantalamin, $C_{11}H_{17}.NH_2$. Aus dem eben erwähnten Nitril gewinnt man durch Reduktion mit Natrium und Alkohol ein Amin vom $Sdp_9 = 113—116^0$, $d_{20} = 0.94$, $n_D = 1.4895$, $\alpha_D = +4^0 30'$ (100-mm-Rohr), Mol.-Ref. = 50.7, während sich für Amin $C_{11}H_{19}N$ 49.93 berechnet.

0.1054 g Sbst.: 8.0 ccm N (25°, 753 mm).

$C_{11}H_{17}NH_2$. Ber. N 8.48. Gef. N 8.33.

Das Pikrat des tricyclischen Eksantalamins, $C_{11}H_{17}.NH_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$, ist besonders charakteristisch und wird erhalten, indem man die ätherischen Lösungen der beiden Reagentien auf einander wirken läßt; alsbald fällt das Pikrat in prachtvollen Nadeln aus: Schmp. 183—184°.

Bicyclisches Eksantalal, $C_{11}H_{16}O$.

Oxydiert man in analoger Weise das β-Santalen, so erhält man einen Aldehyd, der schließlich über das Oxim und Nitril eine Säure $C_{11}H_{16}O_2$ gibt, deren Schmelzpunkt bei ca. 62—64° liegt und welche mit der tricyclischen Eksantalsäure $C_{11}H_{16}O_2$ eine Depression gibt, so daß das Gemisch bei 56° schmilzt. Da es außerordentlich schwer hält, das auf diese Weise dargestellte Eksantalal frei von Sesquiterpen usw. zu erhalten, so werden die physikalischen Daten nicht angeführt, bis es gelungen ist, den Aldehyd in reinem Zustande aus einer Verbindung abzuscheiden; aber die Überführung in die bicyclische Säure $C_{11}H_{16}O_2$ läßt uns keinen Zweifel über die Natur des vorliegenden Eksantalals.

Nachdem nunmehr festgestellt ist, daß das α-Santalen tricyclisch einfach ungesättigt, dagegen das β-Santalen bicyclisch zweifach ungesättigt ist, ist die weitere Untersuchung von diesen Standpunkten aus in Angriff genommen; vor allen Dingen muß festgestellt werden, in welcher Beziehung die beiden Hauptbestandteile des ostindischen Sandelholzöls, das α- und β-Santalol, zu den Kohlenwasserstoffen stehen. Schon jetzt läßt sich sagen, daß dem α-Santalol und α-San-

talen dasselbe tricyclische Radikal $C_{11}H_{16}$: und dem bicyclischen β-Santalol und β-Santalen dasselbe bicyclische Radikal $C_{11}H_{16}$: zugrunde liegen dürfte.

Zusammenfassende Resultate. Die vorliegende Arbeit hat ergeben:

1) daß die beiden Sesquiterpene α- und β-Santalen sowie die beiden Sesquiterpenalkohole α- und β-Santalol $C_{15}H_{24}O$ in ein und dasselbe tricyclische bezw. bicyclische System gehören;

2) daß demnach die Santalene und Santalole in ihrer Konstitution von dem tricyclischen System der Teresantalsäure zu trennen sind. Während das letztere in naher Beziehung zum Campher steht, stehen die ersteren Systeme wahrscheinlich in naher Beziehung zum Naphthalin;

3) die sich hiernach ergebende Konstitution des α- und β-Santalens wirft ein neues Licht auf die Konstitution der Sesquiterpene im allgemeinen, genau so wie die Konstitution der Santalole auf jene der Sesquiterpenalkohole und der damit im Zusammenhang stehenden Verbindungen.

Berlin, Anfang Juli 1907.

---

469. K. Brand und H. Zöller: Die partielle Reduktion des 2.6- und des 2.4-Dinitrotoluols auf elektrochemischem Wege.

[2. Mitteilung über die partielle Reduktion aromatischer Dinitro- und Polynitroverbindungen auf elektrochemischem Wege.]

(Eingegangen am 8. Juli 1907.)

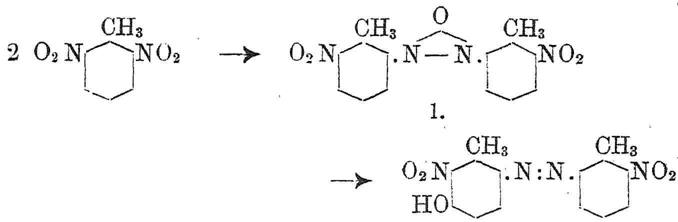
Vor einiger Zeit hat der eine[1]) von uns gezeigt, daß es unter bestimmten Bedingungen gelingt, das *m*-Dinitrobenzol auch auf elektrochemischem Wege partiell zu reduzieren. In Übereinstimmung mit dem Haberschen Reduktionsschema, dessen Gültigkeit bisher nur für Mononitroverbindungen sicher gestellt war, erhält man in schwach alkalischer Lösung bei der elektrochemischen Reduktion des *m*-Dinitrobenzols *m*-Dinitroazoxybenzol, in stark mineralsaurer Lösung unter Berücksichtigung der D. R.-P. Nr. 116942 und 117009 von Böhringer *m*-Nitranilin und in fast neutraler Lösung *m*-Nitrophenylhydroxylamin. In folgender Arbeit seien die Resultate mitgeteilt, welche wir bei der Reduktion des 2.6- und des 2.4-Dinitrotoluols gewonnen haben.

In schwach alkalischer Lösung geht das 2.6-Dinitrotoluol an einer Quecksilberkathode glatt in das 2.2'-Dinitro-6.6'-azoxytoluol über,

---

[1]) Brand, diese Berichte **38**, 4006 ff. [1905].

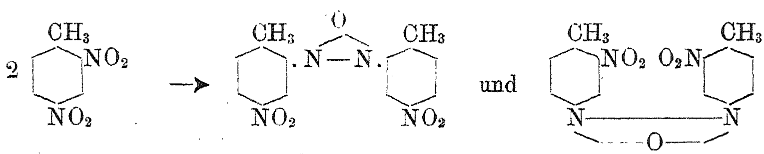
welches schon bei Wasserbadwärme von konzentrierter Schwefelsäure in das 2.2'-Dinitro-3-oxy-6.6'-azotoluol (2) übergeführt wird:



1.

2.

Weniger glatt gelingt die Reduktion des 2.4-Dinitrotoluols, die zu den beiden isomeren Dinitroazoxytoluolen führen kann:



3. 4.

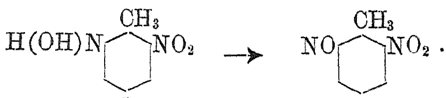
Wir gewannen nur das 2.2'-Dinitro-4.4'-azoxytoluol (4), während Weyprecht[1]) bei der elektrochemischen Reduktion des 2.4-Dinitrotoluols in saurer Lösung das 4.4'-Dinitro-2.2'-azoxytoluol als Nebenprodukt erhielt. Da das 2.2'-Dinitro-4.4'-azoxytoluol in Essigester leicht löslich ist, so scheidet es sich während der Elektrolyse nicht aus und fällt teilweise der Weiterreduktion anheim. Arbeitet man ohne Essigesterzusatz, mit Ammoniumacetat bezw. Ammoniumcarbonat an Stelle von Natriumacetat bezw. Soda, so enthält die Kathodenflüssigkeit nach Beendigung der Reduktion reichliche Mengen Nitrotolylhydroxylamin und Nitrotoluidin neben 2.2'-Dinitro-4.4'-azoxytoluol, welch' letzteres sich infolgedessen nur schwer ausbringen läßt. Das 2.2'-Dinitro-4.4'-azoxytoluol entsteht auch durch Kondensation des 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluols (12) mit 2-Nitro-4-nitrosotoluol, so daß seine Konstitution sicher der Formel 4 entspricht. Beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure geht das 2.2'-Dinitro-4.4'-azoxytoluol in eine oder mehrere Oxyazoverbindungen über, worüber später berichtet werden soll.

In stark salzsaurer Lösung unter Zusatz von $CuCl_2$ gibt 2.6-Dinitrotoluol bei der Reduktion 2-Amido-6-nitrotoluol, während das 2.4-Dinitrotoluol in das 4-Amido-2-nitrotoluol übergeht. Letzteres ist auffallend, da bei der rein chemischen Reduktion das

[1]) Weyprecht, Inaug.-Dissert., Gießen 1902.

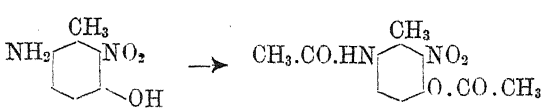
2.4-Dinitrotoluol mit Zinnchlorür und Salzsäure nach Anschütz und Heusler[1]) in 2-Amido-4-nitrotoluol übergeführt wird.

In fast neutraler d. h. in schwach essigsaurer mit Natriumacetat versetzter Lösung liefert das 2.6-Dinitrotoluol bei der Reduktion 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol (5) in einer Ausbeute von 80 % an rohem und 50—60 % an reinem Material. Dieses gibt bei der Oxydation mit Eisenchlorid oder Jod in Gegenwart von Natriumacetat 2-Nitro-6-nitrosotoluol (6):

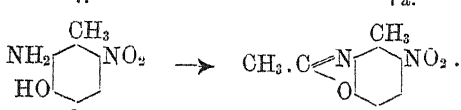


5. 6.

Mit 60-proz. Schwefelsäure einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, geht 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol in 2-Nitro-3-oxy-6-amidotoluol (7) über, dessen Schmelzpunkt wir im Gegensatz zu Cohen und Marshall[2]), die ihn zu 190° angaben, bei 201° fanden. Bei dieser Umlagerung können zwei isomere Nitroamidokresole 7 und 8 entstehen, und so lag die Möglichkeit vor, daß wir eine dem Cohen-Marshallschen Nitroamidokresol isomere Verbindung erhalten hatten. Um die Konstitution unserer Verbindung sicher zu stellen, acetylierten wir dieselben. Sie lieferte ein Diacetylprodukt 7a, wie dies die Formel 7 verlangt, während eine Verbindung der Formel 8 bei der Acetylierung ein Methylbenzoxazolderivat 8a geben sollte:



7. 7a.



8. 8a.

Demnach kommt unserem Nitroamidokresol vom Schmp. 201° die Formel 7 zu. Wahrscheinlich war das von Cohen und Marshall beschriebene Produkt nicht ganz rein.

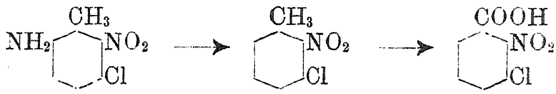
Beim Behandeln mit konzentrierter Salzsäure liefert das 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol in der Hauptsache 2-Nitro-3-chlor-

---

[1]) Diese Berichte **19**, 2161 [1886].

[2]) Chem. Zentralblatt **1904**, I, 1256 und 1490; Proc. Chem. Soc. **20**, 63; Journ. Chem. Soc. **85**, 527—528.

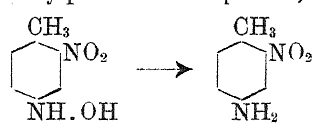
6-amidotoluol (9), dessen Konstitution entsprechend folgendem Schema ermittelt wurde:



9 10 11

Die Entamidierung führt zu dem bisher nicht beschriebenen 2-Nitro-3-chlortoluol (10), das bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in die zuerst von Hübner und M. Ulrich[1]) erhaltene 2-Nitro-3-chlorbenzoesäure (11) übergeht.

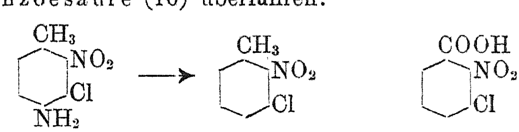
2.4-Dinitrotoluol liefert bei der Reduktion in fast neutraler Lösung in guter Ausbeute 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol (12), welches von Natriumhydrosulfid zum 2-Nitro-4-amidotoluol (13) vom Schmp. 78°[2]) (Acetylprodukt Schmp. 144°) reduziert wird:



12 13

Bisher gelang die glatte Überführung des 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluols durch 60-prozentige Schwefelsäure in das entsprechende Kresol noch nicht. Zwar entstehen geringe Mengen eines Kresols, aber hauptsächlich erhielten wir 2.2'-Dinitro-4.4'-azoxytoluol neben 2-Nitro-4-toluidin. Konzentrierte Salzsäure verwandelt das 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol der Hauptmenge nach in eine hellgelbe, bei 63° schmelzende Base, die sich als 2-Nitro-3-chlor-4-amidotoluol (14) charakterisieren ließ. Nebenher wird das orangegelbe, bei 131° schmelzende 2-Nitro-5-chlor-4-amidotoluol (17), welches zuerst Claus und Davidsen[3]) darstellten, erhalten.

2-Nitro-3-chlor-4-amidotoluol ließ sich in 2-Nitro-3-chlortoluol (15) und dieses in die Hübner-Ulrichsche[4]) 2-Nitro-3-chlorbenzoesäure (16) überführen:



14 15 16

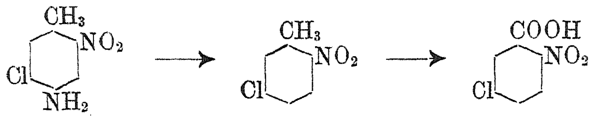
---

[1]) Ann. d. Chem. **222**, 96. [2]) Diese Berichte **15**, 3017 [1882].

[3]) Ann. d. Chem. **265**, 344.

[4]) J. B. Cohen und H. D. Dakin erhielten schon das 2-Nitro-5-chlortoluol, jedoch fehlen in dem Referat des Chem. Zentralbl. **1903**, I, S. 232 nähere Angaben über seine Eigenschaften. (Proc. Chem. Soc. **18**, 240.)

Aus dem 2-Nitro-5-chlor-4-amidotoluol (17) konnte das 2-Nitro-5-chlortoluol[1]) (18) und aus diesem die von Hübner und Ulrich[2]) zuerst beschriebene 2-Nitro-5-chlorbenzoesäure (19) gewonnen worden:



17 18 19

Experimenteller Teil.

A) Reduktion in alkalischer Lösung.

Als Bad diente der von Elbs und Orbig[3]) beschriebene Apparat.

2.2'-Dinitro-6.6'-azoxytoluol.

Kathodenflüssigkeit: 50 g reines 2.6-Dinitrotoluol (aus dem technischen Produkt durch 3—4maliges Umkrystallisieren gewonnen), 300 ccm Alkohol, 30 g Natriumacetat und 150 ccm Wasser. Während der Reduktion wurden noch 250 ccm Essigester in kleinen Portionen zugefügt. Anodenflüssigkeit: heiß gesättigte Sodalösung. Kathode: Quecksilber. Anode: Bleistreifen. Die Kathodenflüssigkeit füllt man heiß in den Apparat und hält sie während des Versuchs immer im Sieden. Bei 18 Volt steigt die Stromstärke allmählich von 0.5 auf 5—6 Amp. Statt der berechneten Strommenge von 1326 Amp. Minuten führt man 1350 Amp. Minuten zu. Ein Teil des Dinitroazoxytoluols scheidet sich schon während der Elektrolyse aus, der Rest während des Erkaltens der Kathodenflüssigkeit. Nach dem Entfernen des Quecksilbers saugt man das Dinitroazoxytoluol ab, wäscht es mit Alkohol und Wasser aus und krystallisiert es nach dem Trocknen aus Benzol oder Ameisensäure um.

Aus Benzol erhält man es sofort analysenrein in prachtvoll glänzenden gelben Nadeln vom Schmp. 187°.

$C_{14}H_{12}O_5N_4$. Ber. C 53.1, H 3.8.
Gef. » 53.2, 52.9, » 3.8, 4.2.

In Alkohol und Essigester ist das 2.2'-Dinitro-6.6'-azoxytoluol nur wenig löslich. Die Ausbeute an rohen 2.2'-Dinitro-6.6'-azoxytoluol ist quantitativ, an reinem Produkt beträgt sie 90—95 % der Theorie.

2.2'-Dinitro-3-oxy-6.6'-azotoluol.

2.2'-Dinitro-6.6'-azoxytoluol erhitzt man mit der 10-fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure 3—4 Stunden auf dem Wasser-

---

[1]) Ann. d. Chem. **222**, 96—97. [2]) vergl. Note 4 auf S. 3327.
[3]) Gießen, Inaug.-Diss. 1906.

bade und gießt die erkaltete Masse in die fünffache Menge Wasser. Den abfiltrierten gelben Niederschlag kocht man recht oft mit sehr verdünnter Natronlauge aus. Aus dem heißen Filtrat scheidet sich das Natriumsalz des 2.2'-Dinitro-3-oxy-6.6'-azotoluol in Form feiner, roter Nädelchen aus, die man nach dem Absaugen mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Aus heißem Alkohol gewinnt man das 2.2'-Dinitro-3-oxy-6.6'-azotoluol in Form feiner, gelber, bei 222° schmelzender Nädelchen. Aus einer Mischung von Benzol mit Petroläther krystallisiert es in Nädelchen von dunklerer Farbe.

$C_{14}H_{12}O_5N_4$. Ber. C 53.1, H 3.8.
Gef. » 53.6, » 4.3.

Beim Kochen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid geht es in das aus Alkohol in schönen roten Nädelchen krystallisierende Acetylprodukt vom Schmp. 161° über:

$C_{16}H_{15}O_6N_4$. Ber. C 53.6, H 3.9.
Gef. » 53.5, » 4.4.

2.2'-Dinitro-4.4'-azoxytoluol.

Diese Verbindung gewinnt man am besten nach folgender Vorschrift:

Kathodenflüssigkeit: Eine heiße Lösung von 20 g reinem 2.4-Dinitrotoluol und 30 g Natriumacetat in 200 ccm Alkohol, 150 ccm Essigester und 150 ccm Wasser. Im übrigen verfährt man so wie bei der Reduktion des 2.6-Dinitrotoluol. Nachdem man die berechnete Strommenge zugeführt hat, läßt man erkalten und saugt das ausgeschiedene Dinitroazoxytoluol ab. Aus Benzol erhält man es in feinen hellgelben Nädelchen vom Schmp. 164°.

$C_{14}H_{12}N_4O_5$. Ber. C 53.10, H 3.8.
Gef. » 52.95, » 4.2.

In Alkohol und kalter Ameisensäure ist es wenig, in heißer Ameisensäure und in Essigester hingegen leicht löslich. Seine Konstitution wurde folgendermaßen ermittelt:

Äquimolekulare Mengen 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol und 2-Nitro-4-nitrosotoluol löst man in wenig Alkohol und fügt Natronlauge zu. Das ausgeschiedene 2.2'-Dinitro-4.4'-azoxytoluol saugt man ab und gewinnt es aus Benzol vom Schmp. 164°. Seine Eigenschaften stimmen in jeder Beziehung mit denen des durch Reduktion von 2.4-Dinitrotoluol erhaltenen Produktes überein.

Beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure liefert das 2.2'-Dinitro-4.4'-azoxytoluol eine in Alkali lösliche Verbindung, über die später berichtet werden soll.

B. Reduktion in stark saurer Lösung.

Die für die Darstellung des *m*-Nitranilins beschriebene Versuchsanordnung[1]) wurde in der Weise geändert, daß die Kathodenflüssigkeit in den Raum zwischen Tonzelle und Becherglas gebracht wurde.

2-Nitro-6-amidotoluol.

Bad: Schlankes Becherglas mit eingesetzter Tonzelle als Anodenraum. Anode: Bleistreifen. Kathode: Kupfer oder Nickeldrahtnetz.

Anodenflüssigkeit: 20 % Schwefelsäure. Kathodenflüssigkeit: Eine heiße Lösung von 10 g 2.6-Dinitrotoluol und 1.5 g Kupferchlorid in 100 ccm Alkohol und 50 ccm konzentrierter Salzsäure. Bei 4 Volt arbeitet man mit einer Stromstärke von 6—7 Amp. und sorgt dafür, daß die Reduktionsflüssigkeit immer heiß ist, da anderenfalls der größte Teil des Dinitrotoluols unangegriffen bleibt.

Nach Beendigung der Elektrolyse destilliert man den Alkohol ab und saugt das ausgeschiedene salzsaure Nitrotoluidin ab. Aus ihm (sowie aus der Mutterlauge) erhält man mit Ammoniak die freie Base. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, schmilzt das 2-Nitro-6-amidotoluol bei 91.5°, seine Benzoylverbindung bei 167.5°[2]).

2-Nitro-4-amidotoluol.

Kathodenflüssigkeit: Eine heiße Lösung von 10 g 2.4-Dinitrotoluol und 1.5 g Kupferchlorid in 100 ccm Wasser und 50 ccm Salzsäure.

Die Aufarbeitung der Reduktionsflüssigkeit geschieht in derselben Weise wie beim 2.6-Dinitrotoluol. In der Hauptsache erhält man das bei 78° schmelzende 2-Nitro-4-amidotoluol. (Acetylderivat Schmp. 144°). Vom 4-Nitro-2-amidotoluol dürften nur Spuren entstehen.

C. Reduktion in fast neutraler Lösung.

2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol.

Im wesentlichen fand für die Darstellung dieser Verbindung die von dem einen[3]) von uns vor einiger Zeit mitgeteilte Vorschrift Verwendung. Um ein sicheres Gelingen der Reduktion zu gewährleisten, sei noch auf einige wichtige Punkte aufmerksam gemacht. Da manchmal infolge zu hohen Badwiderstandes die Temperatur zu hoch steigt, wendet man als Anode eine Bleischlange an, durch die man gegebenenfalls Kühlwasser schicken kann. Das Silberdrahtnetz (durch Versilbern von Kupferdrahtnetz hergestellt) soll die Wandungen der Tonzelle nicht berühren, damit auch auf der der Anode zugewandten Seite des Silberdrahtnetzes eine fortgesetzte Durchmischung der Kathodenflüssigkeit stattfindet. Zweckmäßig hält man das Niveau der Anodenflüssigkeit 1 cm tiefer als das der Kathodenflüssigkeit.

---

[1]) Brand, diese Berichte 38, 4006 ff. [1905].

[2]) Diese Berichte 15, 3017 [1882].

[3]) Diese Berichte 38, 4006 ff., 3076 ff. [1905].

Beachtet man diese Vorsichtsmaßregeln, so gelingt die Reduktion des 2.6-Dinitrotoluols zum 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol ganz sicher[1]).

Kathodenflüssigkeit: Eine heiße Lösung von 25 g reinem 2.6-Dinitrotoluol und 20 g Natriumacetat in 10 ccm Eisessig, 200 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser. Durch entsprechende Verwendung des Bleischlangenkühlers sorgt man dafür, daß die Temperatur der Kathodenflüssigkeit stets 40—50° beträgt. Bei 14 Volt betrug die Stromstärke 10—12 Ampère. Nach Einleiten der theoretischen Strommenge kühlt man die Kathodenflüssigkeit mit Eis stark ab und gibt unter Umrühren kleine Eisstückchen und kleine Portionen kaltes Wasser zu derselben. Sehr bald beginnt die Abscheidung feiner gelber Nädelchen, die nach einiger Zeit beendet ist. Man läßt noch einige Zeit unter Eiskühlung stehen, saugt ab und preßt gut auf Ton ab.

Durch Umkrystallisieren aus heißem Benzol gewinnt man das 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol in Form schön glänzender, gelber Krystalle vom Schmp. 115°. Die Ausbeute an rohem Nitrotolylhydroxylamin beträgt 70—80%, an reinem Produkt dagegen 50—60% der berechneten Menge.

$C_7H_8N_2O_3$. Ber. C 50.0, H 4.76.
Gef. » 49.9, 49.8, » 4.90, 4.98.

In Alkohol, Aceton und Äther ist das Nitrotolylhydroxylamin leicht, in Wasser, Petroläther und kaltem Benzol hingegen schwer löslich. Unter Übergang in Nitronitrosotoluol reduziert es Fehlingsche Lösung und Silbernitrat. Mit Natronlauge gibt es unter anderen Produkten hauptsächlich 2.2'-Dinitro-6.6'-azoxytoluol. Erhitzt man es einige Zeit auf seine Schmelztemperatur, so wird es plötzlich unter Abgabe von Wasser fest. (Bildung von Dinitroazotoluol.)

2-Nitro-6-nitrosotoluol.

10 g Nitrotolylhydroxylamin löst man schnell in wenig heißem Alkohol und fügt diese Lösung zu einer eiskalten wäßrigen Lösung von 80 g Eisenchlorid und 60 g Natriumacetat. Das mit Wasserdampf übergetriebene 2-Nitro-6-nitrosotoluol preßt man auf Ton ab und erhält es aus wenig heißem Benzol in Form feiner weißer Nädelchen, die bei 117° zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit schmelzen. Auch Jod führt das Nitrotolylhydroxylamin in Gegenwart von Natriumacetat glatt in Nitronitrosotoluol über.

$C_7H_6O_3N_2$. Ber. C 50.5, H 3.6.
Gef. » 50.2, » 3.8.

---

[1]) Da die Aufarbeitung der Reduktionsflüssigkeit außerordentlich einfach ist, so empfiehlt sich die Darstellung des 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluols als Übungsbeispiel für die Darstellung organischer Präparate auf elektrochemischem Wege.

2-Nitro-3-oxy-6-amidotoluol.

5 g fein pulverisiertes Nitrotolylhydroxylamin feuchtet man mit 20 ccm Wasser an und fügt 40 ccm konzentrierte Schwefelsäure unter Umrühren zu. Nach 2—3-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade gießt man in Wasser, filtriert, macht das Filtrat ammoniakalisch, dann schwach essigsauer und saugt die abgeschiedenen feinen Nadeln schließlich ab.

Aus Alkohol erhält man das 2-Nitro-3-oxy-6-amidotoluol in Form derber, rotbrauner Nadeln vom Schmp. 201°.

$C_7H_8O_3N_2$. Ber. C 50.0, H 4.8.
Gef. » 49.7, 49.9, » 5.0, 4.8.

Beim Kochen mit Eisessig geht es in ein Diacetylderivat vom Schmp. 127—128° über, das in Form feiner weißer Nadeln erhalten wurde.

Ber. für das Diacetylderivat: $C_{11}H_{12}O_5N_2$. C 52.3, H 4.8.
» » 2-Nitro-1-methyl-μ-methylbenz-5.6-oxazol:
$C_9H_8O_3N_2$. » 56.3, » 4.17.
Gef. » 52.1, 52.1, » 5.0, 5.1.

2-Nitro-3-chlor-6-amidotoluol.

5 g fein pulverisiertes Nitrotolylhydroxylamin erhitzt man mit 50 ccm concentrierter Salzsäure einige Stunden auf dem Wasserbade. Unter oftmals stürmischer Reaktion geht die Umwandlung des Nitrotolylhydroxylamins vor sich. Man gießt die Reaktionsmasse in die fünffache Menge Wasser, kocht auf und filtriert von dem nebenher gebildeten Dinitroazoxytoluol ab. Das aus dem Filtrat durch Versetzen mit Ammoniak erhaltene und getrocknete Amin krystallisiert man mehrmals aus Ligroin um. Schließlich erhält man es rein vom Schmp. 96° in Form schön gelber Nadeln.

$C_7H_7N_2O_2Cl$. Ber. Cl 19.1. Gef. Cl 19.15.

Das Acetylprodukt des 2-Nitro-3-chlor-6-amidotoluols — weiße Nadeln aus heißem Wasser — schmilzt bei 158—160°. Neben dem 2-Nitro-3-chlor-6-amidotoluol scheint bei der Umlagerung des 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluols durch Salzsäure auch noch in sehr geringer Menge das 2-Nitro-5-chlor-6-amidotoluol zu entstehen.

2-Nitro-3-chlortoluol.

3 g 2-Nitro-3-chlor-6-amidotoluol übergießt man mit 100 ccm 50-prozentiger Schwefelsäure und diazotiert unter Eiskühlung. Die Diazolösung gießt man in das gleiche Volumen siedenden Alkohols und erhitzt bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung auf dem Wasserbade. Nach dem Abdestillieren des Alkohols treibt man da

2-Nitro-3-chlortoluol über und gewinnt es aus dem Destillat durch Ausäthern und Verdampfen des Äthers in Form einer bei Handwärme schmelzenden Krystallmasse.

2-Nitro-3-chlorbenzoesäure.

2 g 2-Nitro-3-chlortoluol kocht man 2 Tage lang mit einer Lösung von 2.5 g Magnesiumsulfat und 4 g Kaliumpermanganat in 150 ccm Wasser. Beim Versetzen der Lösung mit Bisulfitlauge und verdünnter Schwefelsäure fällt die 2-Nitro-3-chlorbenzoesäure in Form weißer Krystalle aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 235° zeigen, wie ihn Hübner und Ulrich[1]) angeben.

2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol.

Im wesentlichen verfährt man zur Darstellung dieser Verbindung in derselben Weise, wie bei dem 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol angegeben wurde, nur muß man die oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln peinlich einhalten. Man erhält das reine 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol aus Benzol in Form derber, gelber Krystalle vom Schmp. 99°, welche ähnliche Eigenschaften wie das 2.6-Derivat besitzen.

$C_7H_8O_3N_2$. Ber. C 50.00, H 4.76.
Gef. » 49.76, » 5.15.

Beim Behandeln mit der berechneten Menge Natriumhydrosulfid geht das 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol in das 2-Nitro-4-aminotoluol vom Schmp. 78° (Acetylderivat, Schmp. 144°) über.

2-Nitro-4-nitrosotoluol.

Man oxydiert das 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol entweder mit Jod oder mit Eisenchlorid (s. o.) in Gegenwart von Natriumacetat und treibt das gebildete Nitronitrosotoluol mit Wasserdämpfen über. Aus verdünntem Alkohol erhält man das reine Nitronitrosotoluol in Form weißer Nädelchen, die bei 87° zu einer grünen Flüssigkeit schmelzen.

$C_7H_6O_3N_2$. Ber. C 50.5, H 3.6.
Gef. » 50.3, » 4.3.

2-Nitro-3-chlor-4-amidotoluol.

Man wärmt 3.0 g fein pulvrisiertes 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol mit 30—40 ccm konzentrierter Salzsäure 2—3 Stdn. auf dem Wasserbade und gießt das Reaktionsprodukt in wenig Wasser. Man kocht auf und filtriert von dem ungelösten Dinitroazoxytoluol ab. Beim

[1]) Ann. d. Chem. **222**, 96.

Abkühlen scheidet sich das salzsaure Salz des 2-Nitro-3-chlor-4-amidotoluols ab, das man absaugt und mit Ammoniak zerlegt. Das freie Amin krystallisiert man aus Petroläther um und erhält es so in feinen hellgelben Nadeln vom Schmp. 63°.

$C_7H_7N_2O_2Cl$. Ber. Cl 19.1. Gef Cl 19.15.

Sein Acetylprodukt — farblose Nadeln aus heißem Wasser — schmilzt bei 123—124°. Beim Entamidieren[1]) erhält man aus dem 2-Nitro-3-chlor-4-amidotoluol das 2-Nitro-3-chlortoluol und aus diesem bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat[2]) die 2-Nitro-3-chlorbenzoesäure vom Schmp. 235°.

2-Nitro-5-chlor-4-amidotoluol.

Macht man das Filtrat vom salzsauren 2-Nitro-3-chlor-4-amidotoluol ammoniakalisch, so erhält man ein Gemisch von 2-Nitro-3-chlor-4-amidotoluol und 2-Nitro-5-chlor-4-amidotoluol. Letzteres erhält man durch mehrmaliges Umkrystallisieren vom Schmp. 131°, während Claus und Davidsen[3]) ihn zu 129.5° angeben. Unser Amin ist mit dem von Claus und Davidsen[3]) beschriebenen identisch, denn bei Wiederholung der Claus und Davidsenschen Versuche erhielten wir es ebenfalls vom Schmp. 131°. Sein Acetylderivat schmilzt bei 143°, wie Claus und Davidsen angeben.

2-Nitro-5-chlortoluol.

2-Nitro-5-chlor-4-amidotoluol wurde in derselben Weise, wie oben[2]) angegeben, entamidiert. Man treibt das erhaltene 2-Nitro-5-chlortoluol mit Wasserdampf über. Aus Petroläther krystallisiert es beim Abkühlen mit Eis in derben Krystallen, die schon bei Handwärme schmelzen. Da uns nähere Angaben über seine Eigenschaften fehlten, so wurde es in die

2-Nitro-5-chlorbenzoesäure

durch Oxydation mit neutraler Kaliumpermanganatlösung übergeführt. 2-Nitro-5-chlorbenzoesäure wurde aus wenig Wasser in Form derber, bei 138—140° schmelzender Krystalle, wie Hübner und Ulrich[4]) zuerst angaben, erhalten.

Gießen, Physik.-chem. Institut der Universität.

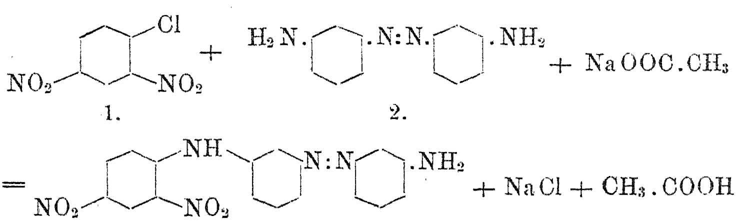
[1]) Vergl. S. 6666. [2]) Ann. d. Chem. **265**, 344.
[3]) Vergl. S. 6666. [4]) Ann. d. Chem. **222**, 97.

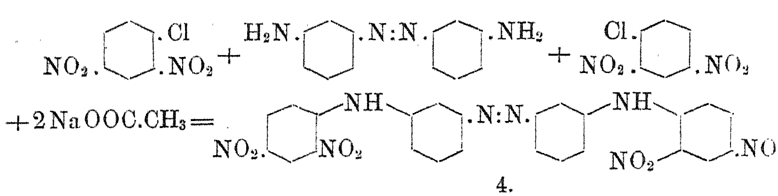
470. K. Brand: Über einige Abkömmlinge des *m*-Amido-benzol-*m*-azo-diphenylamins.

(Eingegangen am 8. Juli 1907.)

Von Amidoazoverbindungen ist bisher nur das *p*-Amidoazobenzol mit 2.4-Dinitrochlorbenzol in Reaktion gebracht worden. von Walther und Lehmann[1]) erhielten hierbei das 2.4-Dinitrophenylamido-azobenzol. Außerordentlich leicht reagiert das 2.4-Dinitrochlorbenzol auch mit dem auf elektrochemischem Wege leicht zugänglichen *m*-Diamidoazobenzol. Da die Azogruppe in den *m*-Diamidoazoverbindungen von alkalischen und neutralen Reduktionsmitteln nicht oder nur in geringem Maße gespalten wird, so ließ die Untersuchung der Reduktionsprodukte der so gewonnenen Dinitrodiphenylaminoderivate günstige Resultate erwarten.

Läßt man 2.4-Dinitrochlorbenzol (1) und *m*-Azoanilin (2) in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat bei Wasserbadtemperatur auf einander einwirken, so erhält man als Hauptprodukt in sehr guter Ausbeute das 2.4-Dinitrophenyl-*m*-azoanilin (3). In geringer Menge entsteht nebenher *symm.* Tetranitrodiphenyl-*m*-azoanilin (4):



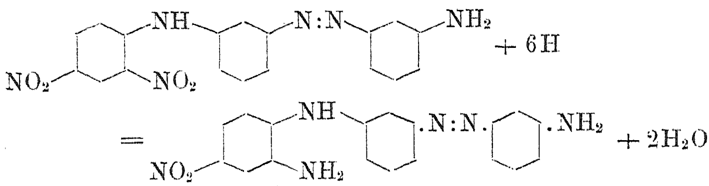


$+ 2NaCl + 2CH_3.COOH.$

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **69**, 42—44 [1904].

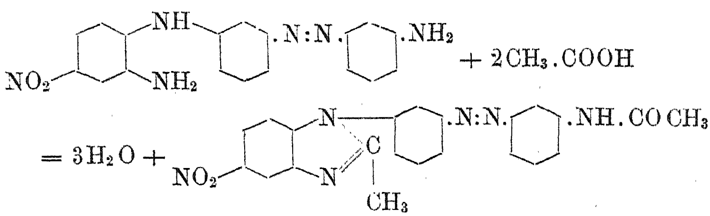
Die Bearbeitung des *m*-Azoanilins hatte ich vor etwa 2 Jahren, ohne diese Arbeit zu kennen, begonnen, sie aber wegen Mangel an Zeit zurückgestellt. Erst bei Wiederaufnahme der Arbeit kam mir die Veröffentlichung von von Walther und Lehmann zu Gesicht. Hr. Prof. von Walther hat mir die Untersuchung der *m*-Diamidoazoverbindungen freundlichst überlassen.

Letztere Verbindung entsteht auch, wenn man 2.4-Dinitrochlorbenzol auf 2.4-Dinitrophenylazoanilin bei etwa 180° in Gegenwart von Natriumacetat einwirken läßt. Läßt man auf 2.4-Dinitrophenyl-azoanilin Natriumhydrosulfid in etwas mehr als der berechneten Menge einwirken, so wird die zur Amidogruppe in *o*-Stellung befindliche Nitrogruppe in die Amidogruppe verwandelt und es resultiert das 4-Nitro-2-amidophenyl-*m*-azoanilin (5):



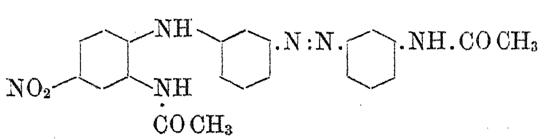
5.

in guter Ausbeute. Als *o*-Phenylendiaminabkömmling gibt letzteres beim Kochen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid unter gleichzeitiger Acetylierung der nichtphenylierten Amidogruppe des *m*-Azoanilins ein Benzimidazolderivat:



6.

Das *m*-Acetanilid-*m*-azo-phenyl-μ-Methyl-*p*-Nitrobenzimidazol (6) krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser, so daß zunächst auf Grund der Analyse vermutet wurde, es läge ein Diacetylderivat vor von der Formel:

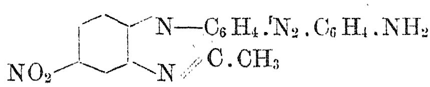


7.

welches ebenfalls 1 Mol. Wasser mehr aufweist als das obige Benzimidazolderivat (6). Nach dem ganzen Verhalten muß man aber annehmen, daß das Wasser nur als Krystallwasser in der Verbindung vorhanden ist. Schmilzt man sie, so entweicht das Wasser, und beim Umkrystallisieren aus 96-proz. Alkohol erhält man die ursprüngliche Verbindung zurück, was nicht der Fall sein dürfte, wenn der Wasser-

verlust mit dem Übergang der Verbindung 7 in die Verbindung 6 verbunden wäre. Allerdings konnte die Verbindung bisher wasserfrei in krystallinem Zustand noch nicht erhalten werden. Treibt man das Wasser durch Erhitzen aus und löst den hinterbleibenden Firnis in gut getrocknetem, heißem Benzol, so scheidet sich ein dickes rotes Öl ab, das erst nach längerem Stehen der Lösung an der Luft krystallin wird und dann wieder die obige Zusammensetzung hat. Wahrscheinlich hatte es Feuchtigkeit aus der Luft aufgenommen.

Durch längeres Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure läßt sich die Acetylgruppe in der Verbindung 6 abspalten, und man erhält das *m*-Anilin-*m*-azophenyl-*μ*-Methyl-*p*-Nitrobenzimidazol (8)

8. 

,

welches beim Acetylieren in die Verbindung (6) zurückverwandelt wird, was ebenfalls zugunsten der oben geäußerten Auffassung über die Konstitution dieser Verbindung spricht.

Ein höchst merkwürdiges Verhalten, das jedoch noch der Aufklärung bedarf, zeigt das 4-Nitro-2-amidophenyl-*m*-azoanilin gegen Mineralsäuren. Bei längerem Stehen oder rascher beim Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure nimmt die anfänglich gelbe Lösung eine intensiv rotviolette Farbe an. Das 4-Nitro-2-amidophenyl-*m*-azoanilin wird in andere Verbindungen umgewandelt, unter denen sich auch azinartige Körper befinden. Setzt man zu der roten Lösung konzentrierte Salzsäure, so wird sie grün, nimmt aber beim Verdünnen mit Wasser ihre ursprünglich rote Farbe wieder an. Ich hoffe in Bälde über diese interessante Erscheinung näher berichten zu können.

Experimenteller Teil.

Das für die Versuche nötige *m*-Azoanilin wurde nach dem Elbsschen[1]) Verfahren durch elektrochemische Reduktion von *m*-Nitranilin hergestellt.

2.4-Dinitrophenyl-*m*-azoanilin.

Zu einer siedenden Lösung von 30 g *m*-Azoanilin und 30 g Natriumacetat in 300 ccm Alkohol gibt man allmählich 30 g 2.4-Dinitrochlorbenzol in 300 ccm Alkohol gelöst. Nach einiger Zeit scheidet sich aus der siedenden Lösung das rote Kondensationsprodukt mit Kochsalz gemischt aus. Um das lästige Stoßen möglichst zu vermeiden, saugt man von Zeit zu Zeit

---

[1]) Elbs, Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate, S. 80.

ab und erhitzt die Mutterlauge von neuem auf dem Wasserbade. Nach etwa 12 Stunden langem Kochen hat sich fast die gesamte Menge der beiden Komponenten vereinigt. Aus der vom Kondensationsprodukt abgesaugten Flüssigkeit läßt sich nur noch sehr wenig (stark verunreinigtes) 2.4-Dinitrophenyl-*m*-azoanilin gewinnen. Das abgesaugte rote Kondensationsprodukt wäscht man öfters mit Alkohol und deckt es zur Entfernung des Kochsalzes mit Wasser. Nach dem Trocknen und Pulverisieren kocht man es mit Essigester, in dem es in der Hitze relativ leicht, in der Kälte dagegen schwer löslich ist, während das *symm.* Tetranitrodiphenyl-*m*-azoanilin sich in Essigester überhaupt nicht nennenswert löst. Rascher gelangt man durch Auskochen des Rohprodukts mit heißem Aceton zum Ziel, wobei allerdings immer geringe Mengen Tetranitroprodukt mit gelöst werden und die Reinheit des Dinitrophenylazoanilins beeinträchtigen.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Essigester erhält man das 2.4-Dinitrophenyl-*m*-azoanilin rein in Form schöner rotglänzender Nadeln vom Schmp. 187—188°. In kaltem und heißem Alkohol ist es fast unlöslich, leichter löslich in heißem Essigester, Aceton und Benzol. In alkoholischer Kali- und Natronlauge löst es sich mit intensiv dunkelroter Farbe, ohne sich in kürzerer Zeit nennenswert zu ändern.

$C_{18}H_{14}N_6O_4$. Ber. C 57.1, H 3.7.
Gef. » 57.5, 57.3, » 4.0, 4.0.

symm. 2.4-2'.4'-Tetranitrodiphenyl-*m*-azoanilin.

Den in heißem Essigester unlöslichen gelben bis gelbroten Rückstand kocht man nochmals mit Aceton aus, um die letzten Spuren des Dinitrophenylazoanilins zu entfernen. Dann trocknet man ihn scharf und krystallisirt aus heißem Pyridin um.

Man gewinnt das *symm.* 2.4.2'.4'-Tetranitrodiphenyl-*m*-azoanilin in Form schön glänzender, goldgelber Nadeln, die bei 285° schmelzen.

$C_{24}H_{16}N_8O_8$. Ber. N 20.58. Gef. N 20.2, 20.3.

In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist das Tetranitrophenyl-*m*-azoanilin fast unlöslich. In heißem Pyridin und Benzoesäureäthylester löst es sich relativ leicht.

Man erhält es auch, wenn man äquimolekulare Mengen von 2.4-Dinitrophenylazoanilin, 2.4-Dinitrochlorbenzol und entwässertem Natriumacetat mehrere Stunden im Ölbad auf etwa 180° erhitzt. Die Schmelze kocht man erst mit Wasser, dann mit Alkohol und schließlich mit Essigester aus und behandelt den Rückstand, wie oben angegeben wurde.

Acetyl-2.4-Dinitrophenyl-*m*-azoanilin,
$(NO_2)_2C_6H_3.NH.C_6H_4.N:N.C_6H_4.NH.COCH_3$.

Man kocht das 2.4-Dinitrophenylazoanilin 12—20 Stunden am Rückflußkühler mit Eisessig. Die ausgeschiedenen gelbroten, undeutlichen Krystalle krystallisiert man aus heißem Eisessig um und

erhält so feine gelborangefarbene Krystalle, die bei 233° schmelzen. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist das Acetylprodukt schwer löslich.

$C_{20}H_{16}O_5N_6$. Ber. N 20.0. Gef. N 20.6.

4-Nitro-2-Amidophenyl-*m*-azoanilin (Formel 5).

Zur partiellen Reduktion wird das 2.4-Dinitrophenylazoanilin staubfein gepulvert. 15 g davon turbiniert man gut mit 300 ccm 96-prozentigem Alkohol und gießt zu der Suspension etwas mehr als die berechnete Menge NaSH-Lösung, die man aus Natronlauge und Schwefelwasserstoff frisch bereitet. Nun erwärmt man auf dem Wasserbade auf 60—70° und nimmt den Kolben vom Wasserbade, sobald sich das Dinitrophenylazoanilin mit dunkelroter Farbe zu lösen beginnt. Man setzt das Turbinieren fort, wobei die Reduktion meist ohne äußere Wärmezufuhr unter Temperaturerhöhung vor sich geht. Eventuell erhitzt man noch 10 Minuten lang auf dem Wasserbade. Nach zwei Stunden langem Rühren hat sich die Hauptmenge des Reduktionsprodukts fein krystallin abgeschieden. Man saugt ab und wäscht mit Wasser das Natriumthiosulfat aus. Aus der Mutterlauge läßt sich nur noch wenig vom Reduktionsprodukt gewinnen. Um eventuell vorhandenes Hydrazo- zum Azoprodukt zu oxydieren, löst man das rohe Reduktionsprodukt in heißem Alkohol, fügt einige Kubikzentimeter Natronlauge zu und leitet mehrere Stunden lang Luft durch die siedende Flüssigkeit. Dann destilliert man einen Teil des Alkohols ab, kocht mit Tierkohle einige Zeit und filtriert. Aus dem Filtrat erhält man das schon fast reine Reduktionsprodukt in roten Krystallen.

Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heißem, mäßig verdünntem Alkohol erhält man das 4-Nitro-2-amidophenyl-*m*-azoanilin schließlich in Form feiner, hellroter Nädelchen, die bei 176—177° schmelzen. In heißem Alkohol ist es mäßig, in kaltem schwer löslich, ähnlich verhält es sich gegen Benzol. Mit Mineralsäuren bildet es gelbe Salze, die sich beim Stehen, schneller beim Kochen ihrer Lösungen unter Zersetzung des 4-Nitro-2-amidophenyl-*m*-azoanilins rotviolett färben.

$C_{18}H_{16}O_2N_6$. Ber. C 62.06, H 4.6.
Gef. » 61.70, 62.00, » 4.6, 4.7.

m-Acetanilid-*m*-azophenyl-*μ*-Methyl-*p*-Nitrobenzimidazol (Formel 6, S. 3336).

Man kocht eine Lösung von 4-Nitro-2-amidophenyl-*m*-azoanilin in der 10—15-fachen Menge einer Mischung von 70 % Eisessig und 30 % Essigsäureanhydrid mehrere Stunden am Rückflußkühler. Dann gießt man in Wasser und saugt nach dem Neutralisieren mit Ammoniak ab.

Durch Umkrystallisieren aus heißem 96-prozentigem Alkohol erhält man das Benzimidazolderivat in Form schöner, glänzender, gelbroter Prismen mit abgeschrägten Ecken, die bei 148° unter Verlust von Krystallwasser zu einem gelbroten Firnis zusammenschmelzen.

Der Firnis gibt in heißem Alkohol gelöst wiederum die schönen, bei 148° unter der eben geschilderten Erscheinung schmelzenden Krystalle. Löst man die geschmolzene Masse in heißem, trocknem Benzol, so scheidet sich ein rotgelbes, dickes Öl ab, das erst nach längerem Stehen an der Luft krystallin wird und dann bei 148° schmilzt.

Das aus Alkohol umkrystallisierte Produkt ergab folgende Analysenwerte.

$C_{22}H_{20}O_4N_6 = C_{22}H_{18}O_3N_6 + H_2O$.

Ber. C 61.11, H 4.63.

Gef. » 61.02, 61.10, 61.02, » 4.89, 5.00, 4.9.

m-Anilin-*m*-azophenyl-μ-Methyl-*p*-nitrobenzimidazol (Formel 8, S. 3337).

3 g des eben beschriebenen Acetylprodukts löst man in 100 ccm Alkohol und fügt 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure zu. Nach 6stündigem Stehen erhitzt man so lange auf dem Wasserbade am Rückflußkühler, bis eine Probe sich auf Zusatz von Wasser nicht mehr trübt. Jetzt verjagt man den größten Teil des Alkohols unter öfterem Zusatz von Wasser, fügt schließlich viel Wasser hinzu und fällt mit Ammoniak. Nach dem Absaugen und Auswaschen krystallisiert man aus heißem Alkohol um.

Man erhält gelborange, glänzende Prismen mit abgeschrägten Ecken, die denen des Acetylprodukts unter dem Mikroskop sehr ähneln. Sie schmelzen ohne weitere Veränderung bei 175—176°.

$C_{20}H_{16}O_2N_6$. Ber. C 64.52, H 4.4

Gef. » 64.83, 64.40, » 4.8, 4.5.

Von dem Acetylprodukt unterscheidet sich das freie Amin durch seine Löslichkeit in Mineralsäuren. Diese Lösungen verändern sich im Gegensatz zu den Lösungen des 4-Nitro-2-amidophenyl-*m*-azoanilins in Mineralsäuren nicht beim Kochen. Seine Diazosalzlösungen kuppeln mit alkalischer R-Salzlösung.

Kocht man das *m*-Anilinazophenyl-μ-methyl-*p*-nitrobenzimidazol mit Eisessig und Essigsäureanhydrid, so erhält man das oben beschriebene bei 148° unter Krystallwasserverlust schmelzende *m*-Acetanilid-*m*-azophenyl-μ-methyl-*p*-nitrobenzimidazol.

Die Untersuchungen sollen fortgesetzt und auf andere Verbindungen mit reaktionsfähigem Halogenatom ausgedehnt werden.

Die Bearbeitung der Homologen des *m*-Azoanilins hat Hr. cand. chem. Küchel vor einiger Zeit begonnen.

Gießen. Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

471. Ludwig Knorr und Heinrich Hörlein:

Über die Haftstellen des stickstoffhaltigen Nebenringes im Kodein und über die Konstitution der Morphiumalkaloide. XII. Mitteilung: Zur Kenntnis des Morphins von Ludwig Knorr.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 6. Juli 1907.)

Wenn man das Morphin als Phenanthrenderivat[1]) betrachtet, so gestatten die heute vorliegenden experimentellen Ergebnisse der Morphinforschung die folgende Auflösung[2]) der empirischen Formel $C_{17}H_{19}NO_3$.

$C\ H_4$ Phenanthrenkern, sechsfach substituiert und hexahydriert:

- — OH Phenolhydroxyl in 3,
- > O indifferenter Sauerstoff, verbindet 4 und 5,
- — OH Alkoholhydroxyl in 6,
- — CH_2 . CH_2 . — $N.CH_3$ Nebenring: Haftstelle des Kohlenstoffs noch unbestimmt, Haftstelle des Stickstoffs an der Brücke des Phenanthrenkerns an 9 oder 10,
- H_2 an der Brücke des Phenanthrenkerns addierter Wasserstoff,
- H_4 am Benzolkern III addierter Wasserstoff.

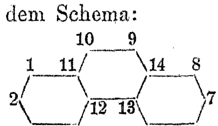
Zur hypothesenfreien Aufstellung der Konstitutionsformel des Morphins fehlt also immer noch die experimentelle Ermittlung der Haftstellen des stickstoffhaltigen Nebenringes. Die jüngsten Ergebnisse unserer Untersuchungen, über die wir im folgenden kurz berichten wollen, bringen diese wichtige Frage, die den einen von uns seit langem beschäftigt, der Lösung sehr nahe.

Pschorr, der diese Frage nach den Haftstellen des Nebenringes durch die Bearbeitung des Apomorphins zu lösen bemüht ist, befür-

---

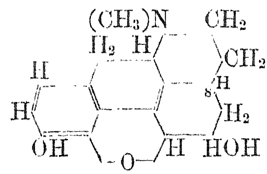
[1]) Man vergleiche diese Berichte **40**, 2034, 2046 und 2047 [1907].

[2]) Die beigefügten Zahlen bedeuten die Kohlenstoffatome des Phenanthrengerüstes entsprechend dem Schema:



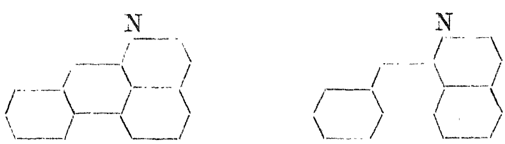
In diesem Schema sind, entgegen dem bisherigen Usus, sämtliche vierzehn Kohlenstoffatome des Phenanthrens numeriert. Es erweist sich dies zur Lagebezeichnung von Doppelbindungen im teilweise hydrierten Phenanthren als zweckmäßig.

wortet in seiner letzten Publikation[1]) »als die bei weitem wahrscheinlichste« Formel des Morphins die von ihm[2]) bereits im Jahre 1902 zur Diskussion gestellte »Pyridinformel«.



Diese Formel stützt sich vor allem auf die von Pschorr, Einbeck und Spangenberg[3]) kürzlich festgestellte Tatsache, daß im Apomorphin die Kohlenstoffkette des Seitenringes am Kohlenstoff 8 haftet.

Das Gerüst des Morphinmoleküls würde nach der Pyridinformel große Ähnlichkeit mit dem anderer Opiumalkaloide aufweisen, was offenbar sehr zu Gunsten dieser Formulierung spricht:



Kohlenstoffstickstoffgerüst im Morphin nach der Pyridinformel[4]) — Kohlenstoffstickstoffgerüst im Papaverin, Narkotin, Laudanin und Laudanosin

Die Ergebnisse unserer weiteren Untersuchung des Pseudokodeins und des aus diesem gewonnenen Ketons, das wir in der Folge als Pseudokodeinon[5]) (nicht wie kürzlich vorgeschlagen worden ist, als Isokodeinon) bezeichnen wollen, haben uns indessen zu einer von der Pschorrschen abweichenden Auffassung über die Angliederung des

[1]) Diese Berichte **40**, 1995 [1907]. [2]) Diese Berichte **35**, 4385 [1902].

[3]) Diese Berichte **40**, 1998 [1907].

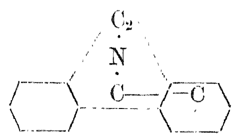
[4]) Man vergleiche auch Vongerichten, diese Berichte **34**, 1162 [1901].

[5]) Wir haben kürzlich (diese Berichte **40**, 2032 [1907]) mitgeteilt, daß Pseudokodein (Schmp. 180°) und Isokodein (Schmp. 144°), dargestellt nach dem Verfahren von Schryver und Lees (Journ. Chem. Soc. **79**, 576 [1901]) bei der Oxydation mit Chromsäure das gleiche Keton (Schmp. 174—175°) liefern und haben für dieses den Namen Isokodeinon vorgeschlagen.

Inzwischen sind wir auf das Referat einer Mitteilung von Lees und Tutin (Chem. Centralbl. **1907**, I, 352) aufmerksam geworden, nach der das Isokodeinon von Schryver und Lees ein Gemenge einer Base A (Schmp. 145°) und einer Base B (Schmp. 170°) darstellt.

Hr. stud. Grimme hat diese Angabe nachgeprüft und konnte feststellen, daß der hochschmelzende Gemengteil (Base B von Lees und Tutin) mit

stickstoffhaltigen Nebenringes geführt, nach welcher dieser eine »*Brücke*« bildet, *welche die Stelle 5 mit einem der sogenannten Brückenkohlenstoffatome (9 oder 10) des Phenanthrenkerns verbindet*, entsprechend dem Skelett:



Diese Auffassung wird durch folgende Tatsachen und Überlegungen bewiesen:

Das Jodmethylat des Pseudokodeinons erleidet beim Erhitzen mit Alkohol eine Aufspaltung, welche der früher von Knorr[1]) beschriebenen Zerlegung des Kodeinonjodmethylats in Dimethylaminoäthyläther und 3-Methoxy-4.6-dioxyphenanthren analog ist.

Da diese Spaltung des Kodeinons ohne Verschiebung von Substituenten verläuft, so darf das gleiche auch von der unter gleichen Bedingungen durchgeführten Pseudokodeinonspaltung angenommen werden.

Pseudokodein identisch ist. Die Identifizierung wurde durch den Vergleich der Basen (Schmp. 180—181°), ihrer Jodhydrate (Schmp. 260—265°; $[\alpha]_D^{15} = -57^0$ in Wasser, c = 1.524), Jodmethylate (Schmp. 270° u. Zers.) und der daraus dargestellten Methinbasen (Hydrochlorat, Schmp. ca. 150°; $[\alpha]_D^{15} = -154^0$ in Wasser, c = 4.757) ausgeführt.

Nach diesem Ergebnis vermuten wir, daß das Keton vom Schmp. 174°, das wir früher aus dem nach der Angabe von Schryver und Lees dargestellten, also stark mit Pseudokodein verunreinigten Präparat in schlechter Ausbeute erhalten haben, vom beigemengten Pseudokodein herstammt.

Wir lassen deshalb den Namen Isokodeinon für dieses Keton fallen und werden es in der Folge als Pseudokodeinon bezeichnen, da nur seine Zugehörigkeit zum Pseudokodein außer Zweifel steht. Wir werden den Oxydationsversuch mit reinem Isokodein wiederholen. Er muß entscheiden, ob Isokodein das optische Isomere des Pseudokodeins oder Kodeins darstellt oder ob es mit diesen beiden strukturisomer ist.

Die Existenz des Isokodeins steht außer Zweifel, da durch Schryver und Lees daraus ein charakteristisches Methylmorphimethin, das γ-Isomere erhalten worden ist, das von allen isomeren Methylmorphimethinen den höchsten Schmelzpunkt (166—167°) besitzt. Da das ε-Methylmorphimethin aus Pseudokodein ölig ist (Knorr und Hörlein, diese Berichte **39**, 4412 [1906]), so konnte eine Beimengung des ε-Isomeren bei der Darstellung des γ-Methylmorphimethins von Schryver und Lees leicht übersehen werden.

[1]) Knorr, diese Berichte **37**, 3499 [1904].

Das stickstofffreie Spaltprodukt ist indessen, wie schon mitgeteilt wurde[1]), mit dem Phenanthrenkörper aus Kodeinon isomer.

Wir haben es inzwischen durch Methylierung in das zugehörige Trimethoxyphenanthren übergeführt, *das sich mit dem bekannten*[2]) *3.4.8-Trimethoxyphenanthren identisch erwies.*

Das dem Kodeinon isomere Pseudokodeinon enthält also den Carbonylsauerstoff in 8 und bei der Umwandlung von Kodein in Pseudokodein[3]) tritt also eine Verschiebung[4]) des Alkoholhydroxyls von 6 nach 8 ein. Die Haftstellen des Nebenringes erleiden bei dieser interessanten Hydroxylwanderung keine Verschiebung, denn das Pseudokodein läßt sich, wie wir festgestellt haben, *in das gleiche Desoxykodein*, Schmp. 126°, überführen, dessen Gewinnung aus dem Kodein wir kürzlich[5]) beschrieben haben.

Kodein → Chlorokodid → Desoxykodein ← Pseudochlorokodid ← Pseudokodein

Beide Basen besitzen also das gleiche Kohlenstoffstickstoffskelett. *Die Kohlenstoffkette des Nebenringes kann somit weder im Pseudokodein, noch in den Morphiumalkaloiden Morphin, Kodein und Thebain, deren Beziehungen sicher festgestellt sind, an der Stelle 8 haften. Diese Stelle ist in den Morphiumalkaloiden nicht substituiert. Daraus ergibt sich, daß bei der Bildung des Apomorphins aus Morphin die Kohlenstoffkette des Nebenringes von ihrer ursprünglichen Haftstelle abgelöst wird und erst sekundär durch einen Kondensations- oder Additionsvorgang an der Stelle 8 substituierend eintritt.*

Ein dem Chloromorphid isomeres, chlorhaltiges Zwischenprodukt, das bei der Durcharbeitung der technischen Apomorphindarstellung von Hrn. Dr. Lorenz Ach entdeckt und uns zur näheren Unter-

---

[1]) Knorr und Hörlein, diese Berichte **40**, 2032 [1907].

[2]) Pschorr, diese Berichte **33**, 176 [1900]; Pschorr und Busch, diese Berichte **40**, 2001 [1907].

[3]) Diese Umwandlung findet bekanntlich unter dem Einflusse von Mineralsäuren statt. Auch beim Zusammenschmelzen von Kodein mit Oxalsäure wird, wie ich mit Hrn. Dr. Roth feststellen konnte, Pseudokodein gebildet. Es entsteht daneben eine gut krystallisierende Base $C_{18}H_{19}NO_2$. Diese Substanz ist ein Abkömmling des Pseudokodeins. Sie wird in der folgenden Mitteilung unter dem Namen Pseudoapokodein beschrieben werden. Knorr.

[4]) Die Erörterung des Mechanismus dieser merkwürdigen Hydroxylwanderung möchten wir verschieben, bis uns weiteres experimentelles Material zur Verfügung stehen wird.

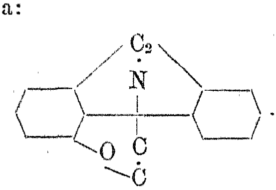
[5]) Knorr und Hörlein, diese Berichte **40**, 376 [1907].

suchung freundlichst überlassen worden ist, scheint dabei eine wichtige Rolle zu spielen.

Die Apomorphinbildung ist somit ein viel komplizierterer Prozeß, als Pschorr angenommen hat und die von ihm und seinen Mitarbeitern beim Abbau des Apomorphins in mühevollen und ausgezeichneten Untersuchungen gewonnenen wertvollen Ergebnisse und Schlußfolgerungen können demnach, soweit sie die Haftstelle der Kohlenstoffkette des Nebenringes betreffen, nicht auf das Mutteralkaloid Morphin übertragen werden.

Außer der Stelle 8 kann ferner die Stelle 6 auf Grund der Kodeinonbildung als Haftstelle des Nebenringes nicht in Frage kommen. Das gleiche gilt von der Stelle 7, wo sich eine Methylengruppe befindet. Denn wir konnten nach den bekannten Methoden, die wir den ausgezeichneten Arbeiten Claisens verdanken, den Nachweis erbringen, daß beide Ketone, Kodeinon und Pseudokodeinon, die Gruppierung $CO.CH_2$ enthalten. Dies ist nur möglich bei der Annahme einer Methylengruppe zwischen 6 und 8, also in 7. Ebenso können die Stellen 13 und 14 als Haftstellen für den Nebenring nicht in Betracht kommen, da auch im völlig aromatischen Thebenin die Seitenkette $.C.C.N$ noch am Benzolkern III haftet.

Nun lassen aber die bekannten Spaltungsreaktionen der Methylmorphimethine keinen Zweifel, daß die Seitenkette $CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$ in diesen Basen dem hydrierten Teil des Moleküls, also dem tetrahydrierten Benzolkern III angehört, wenn man nicht annehmen will, daß diese Seitenkette durch Vermittlung des indifferenten Sauerstoffs, also durch ätherartige Bindung an dem Phenanthrenkern haftet, entsprechend dem Schema:



Diese ursprünglich auf Grund der Morpholspaltung aufgestellte Hypothese mußte Knorr bekanntlich auf Grund eingehender Untersuchungen[1]) fallen lassen.

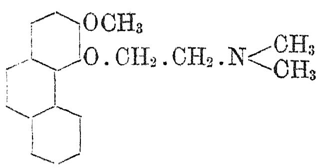
Die von Pschorr gegen diese Annahme aus den Apomorphinarbeiten abgeleiteten Gründe[2]) kommen nunmehr zugleich mit der »Pyridinformel« Pschorrs für das Morphin in Wegfall. Und auch auf

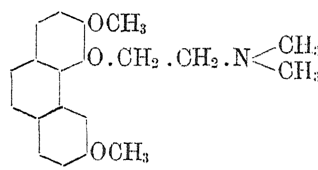
[1]) Diese Berichte **37**, 3494, 3499, 3503 [1904]; **38**, 3143 [1905].

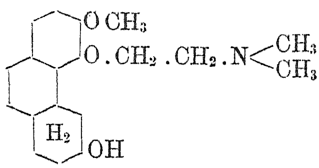
[2]) Diese Berichte **35**, 4382 [1902]; **40**, 1986 [1907].

Grund der von Knorr und Pschorr[1]) erkannten Hydraminbildung beim Abbau des Thebainons »mußte« nicht, wie Pschorr[2]) sich kürzlich ausdrückte, die Morpholspaltung des α-Methylmorphimethins »auf die Abspaltung der Seitenkette unter Lösung der Bindung von Kohlenstoff zu Kohlenstoff zurückgeführt werden«.

Die Hydraminbildung aus Thebainon beweist nur, daß auch bei der Lösung von Kohlenstoffbindungen Hydramin auftreten kann[3]). Auch die von Knorr[4]) synthetisch dargestellten Phenoläther des Äthanoldimethylamins mit Methylmorphol und Thebaol (Formel I und II) erleiden beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid eine der Morphol-

I.


II.


III.


spaltung völlig gleiche Zerlegung. Die Morpholspaltung läßt sich also genau ebenso gut auf Grund der Oxazinhypothese, wie in Analogie mit dem Thebainonabbau deuten.

Dagegen schließen die von Knorr festgestellten Unterschiede jener synthetischen Ätherbasen[4]) im Vergleich mit dem α-Methylmorphimethin, dem nach der Oxazinhypothese die analoge Konstitution III zukommen müßte, namentlich das verschiedene Verhalten gegen Natriumäthylat, sowie der Nachweis, daß die Hydraminbildung bei der Morpholspaltung ein sekundärer Vorgang ist[5]), die Oxazinhypothese nach wie vor mit Sicherheit aus. Ebenso hat Freund[6]) bei der Einwirkung von Grignard-Lösungen auf das Thebain Ergebnisse erhalten, welche sich ebenfalls mit der von ihm auf dieses Alkaloid übertragenen Oxazinformel nicht in Einklang bringen ließen. Er hat deshalb die Vermutung ausgesprochen, daß der Nebenring als Parabrücke in einem reduzierten Benzolkern, fixiert in 5 und 8, vorhanden sei. Die auf Grund dieser Vermutung zur Diskussion gestellte The-

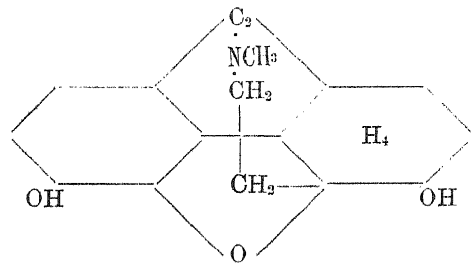
---

[1]) Diese Berichte **38**, 3172 [1905]. [2]) Diese Berichte **40**, 1986 [1907].
[3]) Man vergl. diese Berichte **38**, 3173 [1905].
[4]) Diese Berichte **38**, 3143 [1905].
[5]) Diese Berichte **37**, 3502 [1904]. [6]) Diese Berichte **38**, 3234 [1905].

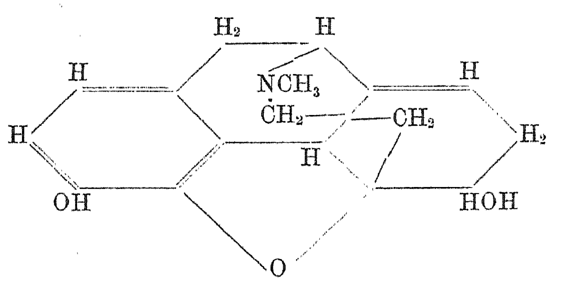
bainformel trägt dem Abbau des Alkaloids über Thebenin und Thebenol zum Pyren Rechnung. Wie wir zeigen werden, hat **Freund** bezüglich der einen Haftstelle des Nebenringes das Richtige getroffen.

Obige Beweisführung zeigt, daß als Haftstelle für die Seitenkette $.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$ in den Methylmorphimethinen nur die Stelle 5 im tetrahydrierten Benzolkern III übrig bleibt, und es ergibt sich somit für das Morphin die »Brückenringformel« I, in der lediglich die Stellung des Stickstoffs in 9 oder 10 und die Lage der Doppelbindung im Kern III noch unsicher ist.

I.



II.



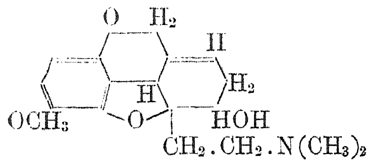
Gewichtige Gründe, namentlich der oben dargelegte Mechanismus der Apomorphinbildung, sprechen für die Stellung des Stickstoffs in 9, so daß die Formel I sehr wahrscheinlich aufgelöst werden darf in Formel II. Durch die Weiterführung unserer Versuchsreihe in der X. Mitteilung[1]) zur Kenntnis des Morphins hoffen wir auch diese Frage nach der Stellung des Stickstoffs an der Phenanthrenbrücke experimentell bald zur definitiven Entscheidung bringen zu können.

Zur Annahme der Doppelbindung[2]) zwischen 8 und 14 in der Formel II veranlaßt uns der Ketoncharakter der Methinbase aus Oxy-

[1]) **Knorr** und **Hörlein**, diese Berichte **40**, 2040 [1907].

[2]) Aus der Verschiebung dieser Doppelbindung von Δ 8.14 nach Δ 14.13 (cfr. das Schema S. 3341) beruht nach unserer Meinung die Umwandlung von α- in β- und γ- in δ-Methylmorphimethin. Da sich das ε-Methylmorphimethin aus Pseudokodein nicht in gleicher Weise wie α- und γ-Methylmorphimethin

kodein, der seine Erklärung nur in der Hydrierungsstufe des Benzolkerns II finden kann[1]), wie sie in der Formel III für diese Methinbase zum Ausdruck gebracht ist.



Der Vergleich der neuen Morphinformel mit den Formeln des Papaverins, Narkotins und Laudanosins zeigt, daß die drei wichtigsten Opiumbasen Morphin, Kodein und Thebain nach einem anderen Typus aufgebaut sind, als die übrigen Alkaloide des Mohns.

Die von Pschorr festgestellte Konstitution des Apomorphins macht es wahrscheinlich, daß ein Übergang zwischen den beiden Typen möglich ist.

Wir beabsichtigen, das Mengenverhältnis beider Typen in verschiedenen Reifestadien des Mohnes zu ermitteln, um dadurch die Beantwortung der interessanten Frage zu versuchen, ob in der Pflanze Übergänge zwischen den beiden Verbindungstypen stattfinden und welcher Typus in solchem Falle als der primäre anzusehen sein würde.

Die neue Morphinformel erklärt nach unserer Meinung die sämtlichen bekannten Umwandlungen und Abbaureaktionen der Morphiumalkaloide in ungezwungener und befriedigender Weise.

Konstruiert man die Formel mit Atommodellen, so kann man sich leicht überzeugen, daß der Siebenring, dem der Stickstoff als Glied angehört, infolge der Hydrierungsstufe der Kerne II und III nur eine sehr geringe Spannung aufweist, die im Thebain mit dihydriertem Kern III erheblich anwächst und bei völligem Wegfall der Hydrierung in III, also bei dem Übergang dieses Kernes in einen wahren Benzolkern (Thebenin-Morphothebain-Apomorphin-Bildung) zur Ablösung des Brückenringes führen muß.

Dem entspricht völlig die Unbeständigkeit des Thebains im Vergleich mit dem Morphin und Kodein, z. B. beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid; ferner die leichte Sprengung des Brückenringes, die bei der Apomorphinbildung (und wahrscheinlich ganz analog bei der Bildung des Morphothebains) unter Lösung der Kohlenstoffbindung

---

isomerisieren läßt, so muß im Pseudokodein die Doppelbindung bereits zwischen 13 und 14 angenommen werden, was mit dem Charakter dieser Base als sekundärem Alkohol in bestem Einklang steht.

[1]) Man vergleiche die Ausführungen: diese Berichte **40**, 2046, 2047 [1907].

bei 5 und Bildung eines neuen Fünf- oder Sechsringsystems [1]) erfolgt, bei der Thebeninbildung [2]) unter Ablösung des Stickstoffs geschieht, während die Kohlenstoffbindung in 5 erhalten bleibt, wodurch der Abbau zum Thebenol und Pyren [3]) erklärlich wird.

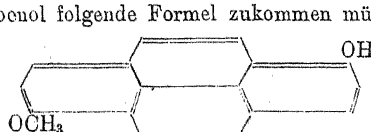
Es würde an dieser Stelle zu weit führen, die sämtlichen Umwandlungen und Abbaureaktionen der Morphiumalkaloide mit Hilfe der neuen Morphinformel klarzulegen. Dies soll in einer abschließenden Arbeit später an anderer Stelle geschehen. Wir begnügen uns deshalb damit, nur noch darauf hinzuweisen, daß eine Reihe bisher unklarer oder widerspruchsvoller Tatsachen, wie z. B. die rätselhafte Isomerie der Thebenin- und Morphothebainabkömmlinge, die Unfähigkeit des Vinylkörpers aus Morphothebain zur Bildung eines thebenolähnlichen Derivates, die komplizierten Isomerieverhältnisse bei den Methylmorphimethinen, das von Herrschmann [4]) konstatierte Verhalten des Thebainons bei der Einwirkung von Benzaldehyd, Amylnitrit usw.,

---

[1]) Es bedarf noch der experimentellen Feststellung, ob das Apomorphin einen reduzierten Pyrrol- oder Pyridinring enthält. In dieser Hinsicht ist Pschorrs Pyridinformel des Apomorphins noch hypothetisch.

[2]) Wir halten es für wahrscheinlich, daß bei der Bildung des Thebenins aus Thebain oder Kodeinon ganz ebenso wie bei dem Übergang von Kodein in Pseudokodein die Verschiebung des Hydroxyls von 6 nach 8 erfolgt: denn Pseudokodeinon liefert, mit Essigsäureanhydrid gekocht, Triacetylthebenin. Es muß also bei einer dieser Reaktionen Hydroxylwanderung eingetreten sein.

Diese Frage wird sich experimentell leicht entscheiden lassen, wenn es gelingt, die von Pschorr und Massaciu (diese Berichte **37**, 2780 [1904]) beim Abbau des Thebenins gewonnene Trimethoxyphenanthrencarbonsäure in Kohlensäure und Trimethoxyphenanthren (3.4.6 oder 3.4.8) zu zerlegen. Ist das Thebenin, wie wir es vermuten, ein Derivat des 3.4.8-Trioxyphenanthrens, so würde dem Thebenol folgende Formel zukommen müssen:



Es würde das Thebenol demnach einen sauerstoffhaltigen Ring von anderem Typus enthalten müssen, als das Phenyldihydrothebenol, in dem nach Freunds Untersuchungen (diese Berichte **38**, 3234 [1905]) der Sauerstoff in 6 an der Ringschließung beteiligt ist, so daß also hier ein Dihydrofuranring vorliegt.

Die von Freund konstatierte Verschiedenheit der Leichtigkeit der Ringschließung in beiden Fällen würde dadurch eine Erklärung finden können.

[3]) Freund, diese Berichte **30**, 1363 [1897]; Chem.-Ztg. 5. Dezember 1906, S. 1207.

[4]) Dissertation, Berlin 1906.

das Auftreten des sogenannten sauren Chlorhydrats bei der Bildung des Morphothebains und besonders auch die für »Chinole«[1]) charakteristische leichte Ablösung der Kohlenstoffkette des Nebenringes bei der Morphol- und Morphenolspaltung, sich im Lichte der neuen Konstitutionsformeln befriedigend erklären lassen.

Die oben ausführlich erörterten Unsicherheiten, welche den neuen Konstitutionsformeln der Morphiumalkaloide noch anhaften, werden sich, wie wir hoffen, nunmehr ohne allzu große Mühe auf experimentellem Wege lösen lassen, so daß die Zeit nicht mehr fern zu sein scheint, in der die letzten Schleier fallen werden, die das Geheimnis der Konstitution dieser interessanten Basen solange verhüllt haben.

Experimenteller Teil.

3.4.8-Trimethoxyphenanthren aus Pseudokodein.

Das Pseudokodeinonjodmethylat zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol auf 160—170° in flüchtige Basen und ein Methyltrioxyphenanthren, das leicht als Diacetylderivat vom Schmp. 155—156° gefaßt und analysiert werden konnte[2]).

Zur kochenden Lösung von 9.72 g dieser Substanz in 100 ccm Alkohol wurde die ebenfalls kochende Lösung von 4 g Natrium in 100 ccm Alkohol gegeben. Es wurde dafür Sorge getragen, daß der Kolben stets mit Alkoholdampf erfüllt und dadurch der Zutritt der Luft verhindert war. Die größte Menge des Alkohols wurde dann am absteigenden Kühler abdestilliert. Die Verseifung der Acetylverbindung gab sich durch das Überdestillieren von Essigester und die Abscheidung eines Natriumsalzes zu erkennen, das auf Zusatz von wenig Wasser wieder in Lösung ging. Das durch Eingießen des Kolbeninhalts in verdünnte Salzsäure abgeschiedene Phenanthrol wurde durch Aufnehmen in Äther isoliert. Der mit Wasser gewaschene und mit Chlorcalcium getrocknete Äther hinterließ 6 g des Methyltrioxyphenanthrens, welches keine Neigung zum Krystallisieren zeigte und deshalb gleich auf den Methyläther weiter verarbeitet wurde.

Ein mit Stickstoff gefülltes Einschmelzrohr wurde beschickt mit diesen 6 g der Verbindung, gelöst in 20 ccm Methylalkohol, ferner mit 10 g Jodmethyl und einer Natriummethylatlösung, dargestellt aus 3 g Natrium.

Nach mehrstündigem Erhitzen im Wasserbade war die anfangs tiefrote Lösung hellgelb geworden. Es wurde nun der Methylalkohol auf dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand mit Wasser und Äther aufgenommen.

Die Ätherlösung wurde zur Entfernung etwa noch vorhandenen Phenols mit Natronlauge durchgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und mit Tierkohle entfärbt. Der Äther hinterließ 6 g Trimethoxyphenanthren als Krystall-

[1]) Wegen der gleichzeitigen Bindung von Kohlenstoff und Sauerstoff in 5 müssen die Morphiumalkaloide offenbar Chinol-Eigenschaften besitzen.

[2]) Knorr und Hörlein, diese Berichte **40**, 2039 [1907].

kruste. Die Verbindung wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt konstant blieb.

Es resultierten 3.8 g der Verbindung, die sich mit einem synthetisch[1]) gewonnenen Vergleichspräparate des *3.4.8-Trimethoxyphenanthrens*, das wir Hrn. Prof. Pschorr verdanken, identisch erwies.

Die Substanz löst sich in ca. 20 Teilen heißen Alkohols und krystallisiert daraus in feinen Blättchen vom Schmp. 136—137°. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte das Vergleichspräparat, sowie eine Mischprobe beider Präparate.

0.2491 g Sbst.: 0.6920 g CO_2, 0.1345 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O_3$. Ber. C 76.13, H 5.97.
Gef. » 75.76, » 6.00.

Bei der großen Bedeutung, welche wir der Entstehung dieser Verbindung aus dem Pseudokodeinon für die Beurteilung der Morphinkonstitution zuschreiben, haben wir es nicht unterlassen, auch noch die beiden charakteristischen, von Pschorr beschriebenen Derivate des 3.4.8-Trimethoxyphenanthrens, das Pikrat und das Dibromid aus unserem Präparate darzustellen.

Das *Pikrat* erhielten wir in feinen Nadeln vom Schmp. 127—129° (Angaben Pschorrs: 126° und 129—130°).

0.2250 g Sbst.: 17 ccm N (16°, 744 mm).

$C_{17}H_{16}O_3 . C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 8.45. Gef. N 8.62.

Das *Dibromtrimethoxyphenanthren* aus Pseudokodeinon, erst aus Eisessig und dann aus Alkohol umkrystallisiert, stellt feine verfilzte Nadeln dar vom Schmp. 140—142° (Angabe Pschorrs: 139—141° [korr.]).

0.2004 g Sbst.: 0.1770 g AgBr.

$C_{17}H_{14}Br_2O_3$. Ber. Br 37.56. Gef. Br 37.58.

Die beiden anderen bis jetzt bekannten Trimethoxyderivate des Phenanthrens zeigen gegenüber dem 3.4.8-Trimethoxyphenanthren beträchtliche Unterschiede, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist.

Das *3.4.5-Trimethoxyphenanthren*, das von Vongerichten und Dittmer[2]) aus Morphenol erhalten wurde, schmilzt bei ca. 90°, das Pikrat bei 166°.

[1]) Pschorr, diese Berichte **33**, 176 [1900]; Pschorr und Busch, diese Berichte **40**, 2001 [1907].

[2]) Diese Berichte **39**, 1719 [1906].

Das *3.4.6-Trimethoxyphenanthren*, das aus Thebain[1]), Kodeinon[2]) und synthetisch[3]) erhalten worden ist, ist ein dickes Öl, dessen Pikrat bei 108—110°, und dessen Dibromid bei 122—124° schmilzt.

Desoxykodein aus Pseudokodein.

Das Chlorokodid, $C_{18}H_{20}NO_2Cl$, läßt sich, wie wir kürzlich gezeigt haben[4]), durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in eine chlorfreie Base verwandeln, welche aus Äther oder verdünntem Methylalkohol in Krystallen von der Formel $C_{18}H_{21}NO_2 + {}^1/_2 H_2O$ erhalten wurde. Wir haben die Substanz unter dem Namen Desoxykodein beschrieben.

Die Darstellungsmethode ist inzwischen von Hrn. stud. Waentig mannigfach variiert und wesentlich verbessert worden. Hr. Waentig erhielt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Alkohol die günstigsten Resultate. Das Desoxykodein in inzwischen als Phenolbase erkannt und eingehend untersucht worden. Es wird darüber demnächst ausführlich berichtet werden.

Das gleiche Desoxykodein haben wir inzwischen aus dem Pseudokodein gewinnen können.

10 g reinstes, sorgfältig getrocknetes Pseudokodein, gelöst in 30 ccm Chloroform, wurden in kleinen Portionen unter Kühlung zur Emulsion von 10 g Phosphorpentachlorid und 20 ccm Chloroform hinzugefügt. Im Verlaufe der Reaktion geht das Phosphorpentachlorid in Lösung. Diese wurde nach 12-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur in viel Äther eingegossen und das ausgefällte, hygroskopische Chloropseudokodeinchlorhydrat nach dem Absaugen durch Pottaschelösung zerlegt. Das erhaltene Pseudochlorokodid (9.5 g) konnte bis jetzt nicht zur Krystallisation gebracht werden und wurde deshalb zum Teil in das Jodmethylat verwandelt, zum Teil sogleich der Reduktion mit Zinkstaub und Alkohol unterworfen.

Analyse[5]) des Jodmethylats: Blättchen aus Methylalkohol vom Schmp. 185—186° unter Zersetzung:

0.2726 g Sbst.: 0.2182 g AgCl + AgJ.

$C_{18}H_{20}ClNO_2.CH_3J$. Ber. Cl + J 35.37. Gef. Cl + J 34.39.

Das bei der Reduktion erhaltene Desoxykodein zeigte alle Eigenschaften der früher aus Kodein über Chlorokodid erhaltenen Substanz. Um ganz sicher zu gehen, haben wir das sehr charakteristische, in absolutem Alkohol schwer lösliche Hydrochlorat der Base dargestellt,

---

[1]) Freund, diese Berichte **30**, 1357 [1897]; **38**, 3255 [1905]; Vongerichten, diese Berichte **35**, 4410 [1902].

[2]) Knorr, diese Berichte **36**, 3074 [1903].

[3]) Pschorr, diese Berichte **35**, 4400 [1902].

[4]) Knorr und Hörlein, diese Berichte **40**, 376 [1907].

[5]) Ausgeführt von Hrn. stud. Grimme.

das sich nach unseren Erfahrungen zur Abscheidung und Reinigung des Desoxykodeins vorzüglich eignet. Das von uns erhaltene Salz schmilzt gleichzeitig mit einem Vergleichspräparat aus Kodein gegen 165° unter Aufschäumen und besitzt die Zusammensetzung $C_{19}H_{21}NO_2$. $HCl + C_2H_5OH$.

0.2560 g Sbst.: 0.0986 g AgCl. — 0.2496 g Sbst.: 0.0970 g AgCl. — 0.2500 g Sbst.: 0.3080 g AgJ (Zeisel).

$C_{19}H_{21}NO_2.HCl + C_2H_5OH$.	Ber.	Cl 9.71,	$OCH_3 + OC_2H_5$	20.8.
	Gef.	» 9.51, 9.60,	»	20.0.

Das Drehungsvermögen des Salzes bestimmten wir $[\alpha]_D^{15} = +86°$ in Wasser (c = 5.251). Für das Vergleichspräparat aus Kodein fanden wir $[\alpha]_D^{15} = +84°$ (c = 6.226).

Nachweis der Gruppe CO.CH₂ im Pseudokodeinon.

Benzalpseudokodeinon.

Eine Lösung von 3 g Keton und 5 ccm Benzaldehyd in 50 ccm absolutem Äther wurde zu 1.5 g trocknem, in absolutem Äther suspendiertem Natriumäthylat gegeben. Über Nacht hatte sich das Natriumäthylat in eine voluminöse Masse umgewandelt. Nach dem Durchschütteln mit Wasser wurde die gelbgefärbte Ätherlösung abgehoben. Zur Trennung des basischen Reaktionsproduktes vom überschüssigen Benzaldehyd wurde die Ätherlösung mit Schwefelsäure ausgeschüttelt. Aus dem Sulfat erhielten wir das Benzalpseudokodeinon als Öl, das keine Neigung zum Krystallisieren zeigte. Es wurde deshalb in Form des Jodmethylats zur Analyse gebracht.

Das Benzalpseudokodeinon-Jodmethylat krystallisiert aus Methylalkohol, zu dem einige Tropfen Wasser gefügt worden sind, in rechteckigen Nadeln und Blättchen vom Zersetzungspunkt ca. 250°. (Der Schmelzpunkt des Pseudokodeinonjodmethylats ist 220°.)

0.2557 g Sbst. (120° getr.): 0.1132 g AgJ.

$C_{25}H_{23}NO_3.CH_3J$. Ber. J 24.10. Gef. J 23.92.

Für Pseudokodeinonjodmethylat berechnen sich 28.93 % Jod, ein Dibenzalpseudokodeinonjodmethylat würde 20.65 % Jod verlangen.

Isonitrosopseudokodeinon.

Zur Emulsion von 3 g Pseudokodeinon in einem Gemisch von 5 ccm Eisessig und 5 ccm Amylnitrit wurden unter guter Kühlung 20 ccm eiskalt gesättigten Eisessig-Chlorwasserstoffs gegeben. Das Pseudokodeinon ging beim Umschütteln in Lösung. Beim Stehen über Nacht war das Keton völlig in das Isonitrosoderivat verwandelt worden, denn nach dem Verdünnen der Reaktionsmasse mit Wasser und Eingießen in verdünnte Natronlauge zeigte sich, daß alles alkalilöslich geworden war. Nach dem Ausschütteln des überschüssigen Amylnitrits mit Äther wurde die Isonitrosoverbindung durch Einleiten von Kohlensäure in Form gelber Flocken ausgefällt. Die

mit Wasser gut ausgewaschene Substanz wurde nach dem Trocknen in Chloroform gelöst, die Lösung filtriert und der Chloroformrückstand mit Äther angerieben. Es resultierte ein gelbes Pulver, das sich unter Schwarzfärbung allmählich von ca. 200° ab zersetzt.

0.2233 g Sbst.: 16.5 ccm N (20°, 755 mm).

$C_{18}H_{18}N_2O_4$. Ber. N 8.60. Gef. N 8.50.

Pseudokodeinon enthält 4.72% Stickstoff und schmilzt bei 174—175°.

Pseudokodeinon und Benzoldiazoniumchlorid.

Pseudokodeinon reagiert im Gegensatz zum Pseudokodein und Kodein mit Diazoniumlösungen unter Bildung von Farbstoffen, welche als Hydrazone des Pseudokodein-7.8-dions anzusprechen sind.

Wir arbeiteten nach der guten Methode, welche Willstädter[1]) zur Gewinnung der analogen Tropinonderivate benutzt hat.

Das Keton wurde in Essigsäure gelöst und unter Kühlung durch Kältemischung mit der Benzoldiazoniumchloridlösung versetzt. Nach Zusatz von Natriumacetat blieb das Reaktionsgemisch einige Stunden in Kältemischung und dann im Eisschrank stehen.

Die Lösung färbte sich nach und nach rot und erstarrte über Nacht zu einem roten Brei.

Die Eigenschaften der Verbindung ließen eine Reinigung durch Krystallisation nicht zu, doch läßt die Analyse der Substanz keinen Zweifel über den Eintritt eines Azorestes.

0.1915 g Sbst.: 16.6 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{24}H_{23}N_3O_3$. Ber. N 10.47.
$C_{24}H_{23}N_3O_3 . CH_3COOH$. » » 9.11.
Gef. » 9.90.

Nachweis einer Methylengruppe im Kodeinon.

Kondensationsreaktionen sind mit dem Kodeinon wegen der überaus großen Empfindlichkeit dieses Ketons, namentlich gegenüber Säuren (Thebeninbildung), schwer ausführbar.

Wir glaubten uns daher beim Kodeinon mit dem Nachweis, daß ein Azorest in die Verbindung in gleicher Weise wie in das Pseudokodeinon eintritt, um so mehr begnügen zu können, als der Nachweis einer Methylengruppe in 7 ja bereits durch das Verhalten des Pseudokodeinons gegen Benzaldehyd, Amylnitrit und Benzoldiazoniumchlorid bewiesen ist.

Kodeinon und Benzoldiazoniumchlorid.

Der Versuch ist von Hrn. Dr. W. Schneider[1]) ausgeführt worden:

---

[1]) Diese Berichte **30**, 2679 [1897].

[1]) Schneider, Diss., Jena 1906.

Zur essigsauren Lösung von 3 g Kodeinon wurde unter guter Kühlung in Kältemischung eine Diazoniumchloridlösung aus 0.95 g Anilin gegeben. Nach Zusatz von 20 g krystallisiertem Natriumacetat blieb die Reaktionsmasse zunächst drei Stunden in Kältemischung, dann über Nacht bei Kellertemperatur stehen. Die Flüssigkeit war nach dieser Zeit zu einem dicken, roten Brei erstarrt.

Nach dem Absaugen wurde das rote Produkt durch Aufschlemmen mit Wasser gut ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 3 g.

Die Substanz erwies sich als schwer löslich in Wasser, Äther und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Essigester und Chloroform; sie färbt auf Wolle im essigsauren Bade gelb.

Die Analyse deutet auf das Acetat des erwarteten Phenylhydrazons vom Kodeindion.

0.2120 g Sbst.: 0.5236 g CO_2, 0.1048 g H_2O. — 0.2586 g Sbst.: 22.2 ccm N (23°, 752 mm); 0.2868 g CO_2: 25.0 ccm N (23°, 748 mm).

$C_{24}H_{23}N_3O_3.CH_3COOH$. Ber. C 67.68, H 5.85, N 9.11.
Gef. » 67.62, » 5.55, » 9.78, 9.88.

Aus wenig Alkohol konnte der Farbstoff nur mit großen Verlusten umkrystallisiert werden. Dabei tritt aber eine Veränderung ein, wie der Umschlag der Farbe in gelb und die erhaltenen, unter sich differierenden Analysenzahlen zeigten. Die erhaltenen lanzettförmigen Krystalle schmolzen unter Zersetzung sehr unscharf zwischen 210° und 220° unter vorhergehendem starkem Sintern von etwa 175° ab.

---

472. Ludwig Knorr und Paul Roth: Über die Einwirkung von Oxalsäure auf Kodein. XIII. Mitteilung zur Kenntnis des Morphins von Ludwig Knorr.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 8. Juli 1907.)

Beckett und Wright[1]) haben vor 32 Jahren bereits die Einwirkung zweibasischer, organischer Säuren auf Kodein und Morphin untersucht. Sie erhielten bei der Einwirkung schmelzender Oxalsäure auf Kodein basische Substanzen, die sie als *Polymerisationsprodukte des Kodeins* ansahen und dementsprechend als »Dikodein«, »Trikodein« und »Tetrakodein« bezeichneten.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **28**, 696 [1875].

Wir erhielten bei der Wiederholung dieses Versuches zwei gut charakterisierte basische Reaktionsprodukte, von denen das eine (wahrscheinlich das »Dikodein« von Beckett und Wright) sich mit dem *Pseudokodein*[1]) identisch erwies, während das zweite die Zusammensetzung $C_{18}H_{19}NO_2$ (also Kodein $-H_2O$) besitzt und somit ein *Apokodein* darstellt.

Die nähere Untersuchung ergab, daß diese Base in besserer Ausbeute beim Schmelzen von Pseudokodein mit Oxalsäure erhalten werden kann. Sie dürfte demnach bei der Oxalsäureschmelze des Kodeins nicht direkt aus diesem, sondern wahrscheinlich erst sekundär aus primär gebildetem Pseudokodein hervorgehen und wir schlagen deshalb für diese neue Base den vorläufigen Namen *Pseudoapokodein* vor. Wir halten diese Bezeichnung schon deshalb für zweckmäßiger als den Namen Apokodein, weil mit diesem eine Reihe amorpher, (wahrscheinlich zum Teil noch sehr unreiner) Präparate[2]) belegt worden sind. Von diesen vermutlich unter sich identischen Substanzen ist unser Pseudoapokodein durchaus verschieden.

Es krystallisiert aus Alkohol in prächtigen Lamellen, welche bei langsamer Krystallisation leicht einige Zentimeter lang werden. Diese Krystalle besitzen die Zusammensetzung $C_{18}H_{19}NO_2 + C_2H_5OH$ und schmelzen unter Aufschäumen bei 100—110°. Das Pseudoapokodein ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Säuren und in verdünnter Natronlauge. Aus der alkalischen Lösung scheidet starke Natronlauge ein gelatinöses Natriumsalz ab. Das Pseudoapokodein ist demnach eine Phenolbase. Unter den Salzen des Pseudoapokodeins mit Mineralsäuren ist das jodwasserstoffsaure Salz wegen seiner

---

[1]) Merck, Arch. der Pharm. **229**, 161 [1891]; Knorr und Hörlein, diese Berichte **40**, 4409 [1907].

[2]) Durch Einwirkung von Chlorzink auf salzsaures Kodein bei 170—180° haben Matthiessen und Burnside bereits vor 36 Jahren »Apokodein« »als eine amorphe, gummiartige, rötliche Masse« erhalten (Ann. d. Chem. **158**, 131 [1871]). Das »Apokodein« des Handels, welches vermutlich nach dieser Methode dargestellt wird, ist zweifellos ein Gemenge verschiedener Substanzen. Es enthält wahrscheinlich Apomorphin, denn wir konnten z. B. in einem von Merck bezogenen Präparat 60 % alkalilösliche Bestandteile nachweisen. (Vergl. auch Vongerichten, diese Berichte **36**, 1591 [1903]). Andere als »Apokodein« bezeichnete Präparate sind aus dem Chlorokodid und Bromokodid durch alkoholisches Kali oder Alkalialkoholate dargestellt und »als brauner, harzartiger Körper« (Göhlich, Arch. für Pharm. **231**, 235 [1893]) als »harzige amorphe Base« (Vongerichten, diese Berichte **36**, 1592 [1903]), als »roter Sirup« (Hawthorne, Dissert. Jena [1903], beschrieben und wegen ihrer schlechten Eigenschaften analytisch nicht genügend belegt worden.

Schwerlöslichkeit in Wasser besonders charakteristisch und kann deshalb zur Erkennung und Isolierung der Base vorteilhaft dienen.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nimmt das Pseudoapokodein zwei Acetylreste auf.

Nach diesem Verhalten ist es sehr wahrscheinlich, daß die Base der (3)-Methyläther des Apomorphins ist, also zu diesem in der gleichen Beziehung steht wie Kodein zum Morphin. Wenn diese Vermutung richtig ist, müssen sich durch Methylierung bekannte Abkömmlinge des Apomorphins aus unserem Pseudoapokodein gewinnen lassen. Wir beabsichtigen auch die Oxalsäureschmelze mit dem Morphin auszuführen und unter den Reaktionsprodukten nach dem Apomorphin zu suchen.

Darstellung des Pseudoapokodeins.

Sorgfältig getrocknetes Kodein oder Pseudokodein wird mit der 3-fachen Menge wasserfreier Oxalsäure im Paraffinbade bei 150° so lange geschmolzen, bis die Gasentwicklung in der Schmelze nachläßt und die Masse zähflüssig wird. Dies tritt bei der Verwendung von 100 g Kodein nach ca. 3 Stunden ein. Die erkaltete Schmelze wird etwa in der 3-fachen Menge Wasser gelöst, mit dem doppelten Volumen Äther überschichtet und unter kräftigem Durchschütteln im Scheidetrichter so lange mit gesättigter Sodalösung versetzt, bis keine Ausfällung von Basen mehr erfolgt. Der größte Teil des abgeschiedenen Niederschlages löst sich im Äther auf, etwa ein Drittel bleibt in Form eines Überzuges an der Wand des Scheidetrichters kleben. Dieser Teil wird zweckmäßig wieder in Säure gelöst und nochmals mit Soda gefällt und mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge hinterlassen ein Gemenge von Pseudokodein und Pseudoapokodein als öldurchtränkte Krystallmasse.

Die Trennung beider Basen kann auf Grund ihres verschiedenen Verhaltens gegen Natronlauge oder der verschiedenen Löslichkeit in Äthylalkohol, in dem die Apobase viel schwerer löslich ist als das Pseudokodein, leicht bewirkt werden.

Analyse des Pseudoapokodeins, krystallisiert aus absolutem Alkohol.

0.2362 g Sbst.: 0.6330 g CO_2, 0.1658 g H_2O. — 0.3592 g Sbst.: 13.8 ccm N (19°, 750 mm). — 0.2354 g Sbst.: 0.3145 g AgJ (Bestimmung nach Zeisel).

$C_{18}H_{19}NO_2 + C_2H_5OH$.

Ber. C 73.39, H 7.65, N 4.28, $CH_3 + C_2H_5$ 13.5.
Gef. » 73.09, » 7.85, » 4.43, » 12.6.

Jodwasserstoffsaures Pseudoapokodein.

Das Salz wurde aus der essigsauren Lösung des Pseudoapokodeins durch Zusatz von Jodkaliumlösung ausgefällt und aus Wasser umkrystallisiert. Es kommt in feinen Nädelchen, die bei ca. 288° unter Zersetzung schmelzen.

0.2056 g Sbst.: 0.3962 g CO_2, 0.0983 g H_2O. — 0.2516 g Sbst.: 0.4864 g CO_2, 0.1163 g H_2O. — 0.4632 g Sbst.: 15.0 ccm N (24°, 749 mm). — 0.1500 g Sbst.: 0.0868 g AgJ.

$C_{18}H_{19}NO_2.HJ$. Ber. C 52.81, H 4.89, N 3.42, J 31.05.
Gef. » 52.56, 52.72, » 5.35, 5.17, » 3.67, » 31.27.

Diacetylderivat des Pseudoapokodeins.

10 g Pseudoapokodein wurden mit 50 ccm Essigsäureanhydrid 5 Stunden bei Rückfluß gekocht.

Nach der Zersetzung des Anhydrids mit kochendem Wasser schied sich das Acetylderivat als Öl ab, das beim Reiben und Abkühlen rasch krystallisierte. Ausbeute ca. 10 g. Aus heißem Weingeist krystallisiert die Substanz in schimmernden Blättchen, die bei 135° unter vorhergehendem Sintern schmelzen.

0.8145 g Sbst.: 0.0378 g H_2O (bei 110° getrocknet). — 2.1760 g Sbst.: 0.0975 g H_2O (bei 110° getrocknet).

$C_{22}H_{23}NO_4 + H_2O$. Ber. H_2O 4.70. Gef. H_2O 4.54, 4.48.

0.2466 g getrocknete Sbst.: 0.6498 g CO_2, 0.1442 g H_2O. — 0.2835 g Sbst.: 9.7 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{22}H_{23}NO_4$. Ber. C 72.33, H 6.30, N 3.84.
Gef. » 71.87, » 6.50, » 3.95.

Wir vermuten, daß in dem Acetylderivat des Pseudoapokodeins ein Acetyl an Sauerstoff, das zweite an Stickstoff gebunden ist.

Die Arbeit wird fortgesetzt. Wir beabsichtigen, das Verhalten des Kodeins und Morphins gegen organische und anorganische Säuren genauer zu studieren, als das bisher geschehen ist, und bitten, uns dieses Gebiet für einige Zeit überlassen zu wollen.

473. H. Reitter und A. Weindel: Versuche zur Darstellung von Orthosäureestern.

[Aus dem Chemischen Institut der Handels-Hochschule in Cöln.]

(Eingegangen am 8. Juli 1907.)

Nachdem festgestellt war, daß nicht nur die Blausäure, sondern auch die Nitrile der einbasischen Fettsäuren Essig- und Propionsäure mittels der entsprechenden Imidoätherchlorhydrate in Orthosäureester übergeführt werden können[1]), haben wir unternommen, die Reaktion:

Nitril ——→ Imidoätherchlorhydrat ——→ Orthosäureester

an den Nitrilen mehrbasischer Säuren, zunächst der Oxalsäurereihe, zu studieren.

In dieser Reihe sind Ester der sechsbasischen Orthosäuren bisher nicht bekannt, dagegen sind zahlreiche Ester der vierbasischen Halb-

[1]) Diese Berichte **40**, 3020 [1907].

orthooxalsäure, einfache und gemischte, von Anschütz erhalten worden nach dem Schema: Oxalester $\xrightarrow{PCl_5}$ Dichloroxalester $\xrightarrow{Alk.ONa}$ Halborthooxalester. Anschütz'Versuche, durch die gleiche Folge der Reaktionen aus den Halborthooxalestern Ester der sechsbasischen Orthooxalsäure zu gewinnen, führten nicht zu diesem Ziel, sondern verliefen in anderer Richtung[1]). Später konnten Anschütz und Stiepel auch durch Einwirkung von Ammoniak und Alkohol auf Dichloroxalester zu Halborthooxalestern gelangen. Bei diesen Versuchen sind Amido- und Imidoätherchlorhydrate als Zwischenprodukte beobachtet worden[2]).

Für unsere Absichten stand im Cyanessigsäureäthylester ein leicht zugängliches Nitril zur Verfügung, aus welchem auf dem oben angegebenen Wege der Halborthomalonester darstellbar sein sollte. Die Isolierung dieses Esters ist uns bis jetzt nicht gelungen. An seiner Statt erhielten wir eine um die Elemente des Äthylalkohols ärmere Substanz, welche wir vorläufig als β-Diäthoxyacrylsäureester ansehen. Wenn diese Auffassung richtig ist, würde unser Versuch folgendermaßen ausgelegt werden können:

$$\begin{matrix} C\begin{cases} NH_2Cl \\ OC_2H_5 \end{cases} \\ | \\ CH_2.CO_2C_2H_5 \end{matrix} \xrightarrow[-NH_4Cl]{+2C_2H_5OH} \left(\begin{matrix} C(OC_2H_5)_3 \\ | \\ CH_2.CO_2C_2H_5 \end{matrix}\right)$$

HCl-Imidoäther des Cyanessigesters — hyp. Halborthomalonester

$$\xrightarrow{-C_2H_5OH} \begin{matrix} C(OC_2H_5)_2 \\ \vdots \\ CH.CO_2C_2H_5 \end{matrix}$$

β-Diäthoxyacrylsäureester.

Experimentelles.

Das Imidoätherchlorhydrat des Cyanessigsäureäthylesters ist durch Pinner und Oppenheimer bekannt geworden[3]). Nach dem üblichen Verfahren[4]) erhielten wir aus 120 g Cyanessigester, 49 g absolutem Alkohol und 38 g Chlorwasserstoff 205 g (ber. 207 g) Imidoätherchlorhydrat. Den l. c. gemachten Angaben Pinners fügen wir noch bei, daß die reine, von anhaftendem Chlorwasserstoff freie Substanz angenehm riecht und im Exsiccator über Schwefelsäure ohne Zersetzung haltbar ist.

0.4623 g Sbst.: 0.3358 g AgCl.

$C_7H_{14}O_3NCl$. Ber. Cl 18.12. Gef. Cl 17.93.

Diese 205 g Substanz wurden in einer Stöpselflasche mit 350 g absolutem Alkohol angesetzt. Schon am nächsten Tag war die

---

[1]) Ann. d. Chem. **254**, 1 [1889].

[2]) Ann. d. Chem. **306**, 7 [1899].

[3]) Diese Berichte **28**, 478 [1895].

[4]) Vergl. diese Berichte **40**, 3020 [1907].

Bildung von Salmiak zu beobachten. Nach weiterer Zugabe von 100 g Alkohol blieb das Gemisch unter zeitweiligem Umschütteln 14 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Dann wurde vom Salmiak abgesaugt und direkt im Vakuum einer Wasserstrahlpumpe fraktioniert.

Ausschütteln mit Eiswasser[1]) war hier nicht zweckmäßig, denn so erhielten wir bei einem Vorversuch lediglich Malonester.

Nachdem der Alkohol bei mäßiger Temperatur des Wasserbades abgetrieben war, wurde aus dem Paraffinbad weiter destilliert. Dabei zeigte sich, daß bei einer Badtemperatur von 80—85° das Vakuum der gut ziehenden Pumpe sich verschlechterte, um erst nach einiger Zeit wieder besser zu werden. Wir erhielten

Vorlauf:	11 g	vom Sdp_{36-20}. 110—112°	(Bad 110—136°).
Fraktion I:	20 »	» Sdp_{22-15}. 114—119°	(» 137°).
» II:	135 »	» $Sdp_{13.5}$. 127.8—130.4°	(» 140°).
Rückstand:	14 ».		

Der bei weitem größte Teil der Hauptfraktion II ging bei 130.2—130.4° über. Eine nochmalige Destillation ergab den Sdp_{12}. 127.8—128.2° (Bad 140°).

Die Substanz ist eine farblose, ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit, die sich nach mehrtägigem Stehen schwach grünlichgelb färbt. Ihre Dichte wurde mit der Westphalschen Wage bestimmt: $d_{15} = 1.0350$. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_9H_{16}O_4$; sie ist isomer mit dem Äthylmalonsäureäthylester.

0.2098 g Sbst.: 0.4404 g CO_2, 0.1586 g H_2O. — 0.3176 g Sbst.: 0.6684 g CO_2, 0.2431 g H_2O.

$C_9H_{16}O_4$. Ber. C 57.44, H 8.51.

Gef. » 57.25, 57.40, » 8.40, 8.50.

Für unsere Auffassung der Substanz als β-Diäthoxyacrylsäureester spricht ihr Verhalten gegen Brom und gegen Wasser.

Verhalten gegen Brom.

In Chloroformlösung addiert die Substanz bei Zimmertemperatur glatt 1 Mol. Brom. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt das Dibromid als schwach gefärbtes Öl. Bei der weiteren Einwirkung einer zweiten Molekel Brom entsteht in guter Ausbeute

Dibrommalonsäureäthylester.

20 g Substanz wurden mit 30 g trockenem Chloroform gemischt und dazu eine Lösung von 5.7 ccm (= 17.7 g) Brom in 50 ccm Chloroform langsam zugegeben. Das Brom wird sofort aufgenommen. Der entfärbten Lösung setzten wir nunmehr nochmals die gleiche

[1]) Claisen, diese Berichte 31, 1012 [1898].

Menge Bromlösung zu. Bald begann unter starker Erwärmung eine kräftige Entwicklung von Bromwasserstoff, die am folgenden Tag unter neuerlicher fast vollständiger Entfärbung beendet schien. Nach mehrstündigem Kochen am Rückflußkühler wurde im Vakuum destilliert und eine Hauptfraktion vom Sdp_{14}. 126—131° erhalten. Unter Atmosphärendruck siedet diese Fraktion bei 246—250°, d. i. bei der in der Literatur für den Dibrommalonester angegebenen Temperatur[1]).

0.4356 g Sbst.: 0.5146 g AgBr.

$C_7H_{10}O_4Br_2$. Ber. Br 50.31. Gef. Br 50.27.

Die Bildung des Dibrommalonesters aus β-Diäthoxyacrylsäureester kann nur erfolgen unter gleichzeitiger Abspaltung von Bromäthyl. Diese Substanz ist uns diesmal entgangen, da wir im Vakuum destillierten; auf ihren Nachweis soll bei einer Wiederholung des Versuchs geachtet werden.

Verhalten gegen Wasser.

Mit Wasser setzt sich der β-Diäthoxyacrylsäureester bei Zimmertemperatur um zu Alkohol und Malonsäureäthylester,

$$\begin{matrix} C(OC_2H_5)_2 \\ \ddot{}\\ CH.CO_2C_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} OH \\ \dot{} \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ \dot{} \\ CH_2.CO_2C_2H_5 \end{matrix} + C_2H_5OH,$$

ein Verhalten unseres »Acetals«, welches an die Reaktionen des Dielsschen Kohlensuboxyds[2]) und der Ketene Staudingers[3]) erinnert[4]).

8 g β-Diäthoxyacrylsäureester wurden mit der doppelten Menge Wasser zwei Tage auf der Maschine geschüttelt, das Gemisch dann wiederholt mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert. Die Hauptfraktion zeigte den Sdp_{13}. 88—89°. (Literaturangabe für Malonester: Sdp_{12}. 87°.)

0.1542 g Sbst.: 0.2983 g CO_2, 0.1070 g H_2O.

$C_7H_{12}O_4$. Ber. C 52.50, H 7.50.

Gef. » 52.76, » 7.71.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

---

1) Diese Berichte **24**, 2229, 3001 [1891].

2) Diese Berichte **39**, 689 [1906]. 3) Diese Berichte **38**, 1735 [1905].

4) Über die Umwandlung des α-Chlor-β-diäthoxyacrylsäureesters in Chlormalonsäureester vergl. Fritsch, Ann. d. Chem. **306**, 74 und **297**, 319.

474. Bohuslav Brauner und Bohumil Kuzma: Über die Trennung des Tellurs von den Schwermetallen und über die Bildung der Kupfersäure[1]).

[Vorgetragen in der Sitzung von B. Brauner.]

(Eingegangen am 9. Juli 1907.)

Jeder Chemiker kennt Bunsens klassische Methode der Trennung des Arsens vom Antimon, welche darauf beruht, daß aus einer salzsauren Lösung, welche die beiden genannten Elemente im fünfwertigen Zustande enthält, durch Schwefelwasserstoff sofort nur das Antimon gefällt wird. Bunsen sagt am Schlusse seiner Abhandlung[2]): »Das Prinzip, auf welchem die in der vorstehenden Mitteilung beschriebene Scheidungsmethode beruht, gestattet noch mehrfache Anwendungen ...«

Dieser Wink wurde jedoch von den Chemikern nicht ausgenutzt.

Wir fanden zunächst, daß sich die Bunsensche Methode zur Trennung des Arsens von denjenigen Metallen, die aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, anwenden läßt. Zahlreiche vergleichende Versuche haben uns gezeigt, daß eine Auflösung von Natriumsulfoarsenat in Natriumsulfid die Eigenschaft besitzt, kleine Mengen von Sulfiden der Schwermetalle der ersten Gruppe, besonders von Schwefelkupfer, aufzulösen und daß man mit Hilfe der von uns erweiterten Bunsenschen Methode genauere Resultate erhält, als wenn man sich der Trennung mit Schwefelnatrium bedient.

Das Tellur steht im periodischen System um eine große Periode (zwei Reihen) und um eine Gruppe höher als das Arsen. Der ersteren Stellung zufolge soll es positiver, der letzteren Stellung zufolge negativer sein als das Arsen, und so erklärt sich, daß einige Eigenschaften des Arsens beim Tellur wiederkehren. So wird z. B. eine Lösung der Tellursäure, gleich derjenigen der Arsensäure, erst nach längerer Zeit durch Schwefelwasserstoff gefällt, aber die Tellursäure hat gegenüber der Arsensäure den Vorteil, daß sie noch viel später als diese gefällt wird. Es lag demnach auf der Hand, die Bunsensche Trennungsmethode von der Arsensäure auf die Tellursäure auszudehnen.

Der eine von uns fand[3]) schon vor längerer Zeit, daß die auf der Reduktion und Fällung des Tellurs durch schweflige Säure be-

[1]) Der wesentliche Inhalt dieser Abhandlung wurde der Böhmischen Kaiser-Franz-Josef-Akademie in den Sitzungen vom 21. Juli 1901 und vom 24. März 1905 mitgeteilt.

[2]) Bunsen, Ann. d. Chem. **192**, 328.

[3]) Brauner, Journ. Chem. Soc. **1895**, 549. Auch durch Schmelzen mit Schwefel und Soda läßt sich das Tellur vom Kupfer nicht trennen. Brauner, Monatsh. für Chem. **10**, 411.

ruhende Trennungsmethode von den Schwermetallen kein scharfes Resultat liefert, da mit dem Tellur die folgenden Metalle in größerer oder geringerer Menge »mitgefällt« werden: Quecksilber, Blei, Wismut, Kupfer, Cadmium, Arsen, Antimon, Thallium u. a.

Da über diese »Mitfällung« der Schwermetalle mit dem Tellur in der Literatur nur dürftige qualitative und keine quantitativen Versuche vorliegen, so führten wir eine Reihe der letzteren aus.

Über die »Mitfällung« einiger Schwermetalle durch schweflige Säure mit dem Tellur.

Gemessene und gewogene Mengen einer chlorwasserstoffsauren Lösung von TeO_2 von bekanntem Gehalt an Tellur wurden in einer dickwandigen Glasflasche mit wechselnden Mengen einer Metallösung gemischt, und das Gefäß wurde mit gesättigter schwefliger Säure fast gefüllt. Die von uns benutzte Modifikation der bisherigen langwierigen und ungenauen Fällungsmethode besteht darin, daß man das Glasgefäß luftdicht verschließt und in einem Wasserbade, dessen Temperatur allmählich zum Siedepunkt des Wassers gebracht wird, mehrere Stunden lang erhitzt. Die Fällung war in allen Fällen vollständig. Das Tellur wurde auf einem Gooch-Tiegel gesammelt und, um seine Oxydation zu verhindern, wurde die Filtration und das Auswaschen in einem Kohlensäurestrom ausgeführt. Das Tellur wurde dann in einem Kohlensäurestrom bei 120° getrocknet.

Zunächst wurde das Tellur bei Gegenwart von Kupfer gefällt. Die Dauer der Einwirkung betrug 3 Stunden:

Angewandt g	Gefunden g	Mitgefällt g
Das Verhältnis ist Te : Cu = 2 : 1.		
0.1580 Te + 0.0796 Cu	Te + Cu = 0.1653	Cu = 0.0073
0.1581 Te + 0.0796 Cu	Te + Cu = 0.1643	Cu = 0.0062
Das Verhältnis ist Te : Cu = 1 : 1.		
0.1603 Te + 0.1593 Cu	Te + Cu = 0.1695	Cu = 0.0092
0.1603 Te + 0.1593 Cu	Te + Cu = 0.1718	Cu = 0.0115
Das Verhältnis ist Te : Cu = 1 : 2.		
0.1592 Te + 0.3184 Cu	Te + Cu = 0.1677	Cu = 0.0085
0.1592 Te + 0.3184 Cu	Te + Cu = 0.1727	Cu = 0.0135

Daraus folgt, daß die Menge des mitgefällten Kupfers desto größer ist, je größer die Menge des angewandten Kupfers.

Um die Abhängigkeit der mitgefällten Kupfermenge von der Dauer der Einwirkung der schwefligen Säure zu prüfen, wurde wiederum eine Lösung, welche Te : Cu = 1 : 1 enthielt, statt 3 Stunden durch 5 Stunden erwärmt.

Angewandt g	Gefunden g	Mitgefällt g
0.1603 Te + 0.1592 Cu	Te + Cu = 0.1850	Cu = 0.0247
0.1603 Te + 0.1592 Cu	Te + Cu = 0.1861	Cu = 0.0259

Daraus folgt, daß die Menge des mitgefällten Kupfers mit der Dauer der Einwirkung der schwefligen Säure zunimmt.

Es wurde ferner das Volum der Gesamtlösung variiert, indem im ersten Falle die Lösung mit gesättigter schwefliger Säure auf 100 ccm, im zweiten Falle auf 200 ccm verdünnt wurde.

a) Volum = 100 ccm.

Angewandt g	Gefunden g	Mitgefällt g
0.1603 Te + 0.1593 Cu	Te + Cu = 0.1699	Cu = 0.0096
0.1603 Te + 0.1593 Cu	Te + Cu = 0.1708	Cu = 0.0105

b) Volum = 200 ccm.

0.1602 Te + 0.1593 Cu	Te + Cu = 0.1635	Cu = 0.0033
0.1602 Te + 0.1533 Cu	Te + Cu = 0.1640	Cu = 0.0038

Daraus folgt, daß die Menge des mitgefällten Kupfers mit der Verdünnung abnimmt.

In drei anderen Fällen wurden relativ viel größere Mengen Kupfer mitgefällt. Das Volum betrug 100 ccm.

Angewandt g	Gefunden g	Mitgefällt g
0.1745 Te + 0.1741 Cu	Te + Cu = 0.2353	Cu = 0.0608
0.1745 Te + 0.1741 Cu	Te + Cu = 0.2263	Cu = 0.0518
0.1745 Te + 0.0608 Cu	Te + Cu = 0.1928	Cu = 0.0183

In diesen Fällen wurden frisch bereitete Lösungen angewandt, doch ist dieser Umstand zur Erklärung der großen Menge des mitgefällten Kupfers unzureichend. Es wurden neben 0.1137 g Tellur 0.1216 g Cu_2Te gefällt, oder ein Drittel des Tellurs wurde in Cu_2Te umgewandelt.

Das Tellur wurde bei Gegenwart von Wismut gefällt.

Angewandt g	Gefunden g	Mitgefällt g
0.1603 Te + 0.1684 Bi (1 : 1)	Te + Bi = 0.1607	Bi = 0.0004
0.1599 Te + 0.1692 Bi (1 : 1)	Te(+Bi) = 0.1599	Bi = 0.0000
0.1603 Te + 0.3370 Bi (1 : 2)	Te + Bi = 0.1636	Bi = 0.0033

Das Tellur wurde bei Gegenwart von Antimon gefällt. Volum = 150 ccm.

Angewandt g	Gefunden g	Mitgefällt g
0.1797 Te + 0.1655 Sb (1:1)	Te + Sb = 0.1798	Sb = 0.0001
0.1734 Te + 0.1655 Sb (1:1)	Te + Sb = 0.1736	Sb = 0.0002
0.1679 Te + 0.3310 Sb (1:2)	Te + Sb = 0.1704	Sb = 0.0025

Obwohl die Elemente Wismut und Antimon dem Tellur viel ähnlicher sind als das Kupfer, so werden doch viel geringere Mengen derselben mit dem Tellur mitgefällt. Offenbar hängt diese Mitfällung mit der Affinität des Tellurs zum Kupfer zusammen. Möglicherweise treffen bei der Reduktion Kupferionen Cu'' mit Tellurionen Te'' zusammen, und es wird Tellurkupfer gebildet.

Es ist eine schon vor vielen Jahren von Beketoff aufgestellte Regel, wonach die Affinität von zwei Elementen oder Atomgruppen zu einander und die Beständigkeit der gebildeten Verbindung desto

größer ist, je mehr die Massen dieser Atomgruppen einander gleich sind. Cu_2 wiegt 127.2. und Te wiegt 127.7, also die Massen der beiden Bestandteile sind fast vollkommen gleich.

Über die Oxydation des Tellurs zu Tellursäure.

Will man die Bunsensche Methode zur Trennung der Tellursäure von den genannten Schwermetallen anwenden, so läßt sich die beim Arsen gebräuchliche Überführung desselben in das Ion $(AsO_4)'''$ zur Überführung des Tellurs in das Ion $(TeO_4)''$ nicht einfach wiederholen. Die Tellurverbindungen lassen sich zwar durch Chlor in alkalischer Lösung zu Tellursäure oxydieren, doch kann man die entstehenden Sauerstoffsäuren des Chlors nicht wie bei der Arsensäure durch Abdampfen mit Salzsäure zerstören, ohne daß gleichzeitig auch die Tellursäure zu der durch Schwefelwasserstoff fällbaren tellurigen Säure reduziert wird.

Vor etwa 15 Jahren versuchte der eine von uns, die tellurige Säure in alkalischer Lösung durch Hydroperoxyd zu oxydieren, aber mit den damals erhältlichen verdünnten Hydroperoxydlösungen konnte keine vollständige Oxydation herbeigeführt werden. Es wurde zwar schon 1890 und 1891 gefunden[1]), daß sich die tellurige Säure durch Chromsäure in saurer oder durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung glatt zu Tellursäure oxydieren läßt, doch suchten wir nach einer Methode, welche die Einführung fremder Schwermetalle ausschließt.

Bei unseren Versuchen, die bereits vor sieben Jahren ausgeführt wurden, bedienten wir uns zur Oxydation der tellurigen Säure zu Tellursäure des modernen starken Oxydationsmittels Ammoniumpersulfat. Es gelang uns in der Tat, eine Lösung von telluriger Säure in Kalihydrat durch Erhitzen am Wasserbade unter wiederholtem Zusatz von kleinen Anteilen von Ammoniumpersulfat glatt in Tellursäure zu überführen. Das überschüssige Persulfat wurde durch Kochen zerstört, und endlich wurde noch die Lösung unter Zusatz von Schwefelsäure zur sauren Reaktion kurze Zeit aufgekocht. Daß die erhaltene Lösung nur Tellursäure, aber keine Überschwefelsäure enthält, wurde dadurch nachgewiesen, daß sie nach Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser mehrere Stunden klar blieb. Diese Beobachtung steht im Einklang mit einer älteren Beobachtung[2]), wonach eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Tellursäure, die in einer verschlossenen Flasche mit überschüssigem frischem Schwefel-

[1]) Brauner, Monatsh. für Chem. **11**, 526 und **12**, 29.

[2]) Brauner, Journ. Chem. Soc. **1895**, 527.

wasserstoffwasser bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wurde, erst nach 24 Stunden die erste Spur einer Trübung zeigte.

Über die Reduktion der Tellursäure.

Die nächste Aufgabe bestand darin, zu ermitteln, in welcher Weise das in der Lösung als Tellursäure vorhandene Tellur in den wägbaren Zustand übergeführt werden könnte.

A. Wir untersuchten zunächst die direkte Reduktion der Tellursäure durch schweflige Säure, einen Prozeß, der sehr langsam verläuft; es wurde nämlich schon 1895 gefunden [1]), daß beim mehrstündigen Erhitzen einer Tellursäurelösung mit schwefliger Säure in einer Druckflasche nur etwa ein Zehntel der Säure zu Tellur reduziert wird.

Bei der gleichen Behandlung von Tellursäure in salzsaurer Lösung mit gesättigter wäßriger schwefliger Säure erhielten wir die folgenden Resultate:

1. Eine 0.1746 g Te enthaltende Tellursäurelösung lieferte nach 4-stündiger Behandlung im Wasserbade 0.0707 g Te = 40.5%.

2. Eine 0.1745 g Te enthaltende Tellursäurelösung lieferte bei eintägiger Einwirkung von schwefliger Säure 0.0978 g Te = 56.0%.

3. Eine 0.1745 g Te enthaltende Lösung lieferte nach 1½-tägiger Reduktion 0.1044 g = 59.8%.

Diese Reaktion ist demnach zur Reduktion der Tellursäure nicht verwendbar.

B. Wir versuchten die mit Schwefelsäure angesäuerte Tellursäurelösung in einer Druckflasche mit Schwefelwasserstoff in der Wärme zu fällen. Der aus Tellur und Schwefel bestehende Niederschlag läßt sich, wie schon früher gezeigt wurde [2]) und wie unten gezeigt wird, durch Erhitzen im Kohlensäurestrome von Schwefel fast vollständig befreien.

Eine 0.1745 g Te enthaltende Tellursäurelösung wurde, wie oben angegeben, gefällt, und der auf einem Gooch-Tiegel gesammelte Niederschlag 3 Stunden im Kohlensäurestrome bei 230° getrocknet. Es wurden 0.1756 g Tellur, also um 0.0011 g mehr als genommen, erhalten, welche kleine Differenz teils durch eine nicht zu entfernende Spur Schwefel, teils durch eine bei der hohen Temperatur leicht eintretende teilweise Oxydation erklärt wird.

C. Die Reduktion der Tellursäure (sowie der Selensäure) durch Jod-, Brom- und Chlorwasserstoff wurde von Gooch und seinen Mitarbeitern [3]) studiert und zu volumetrischen Bestimmungsmethoden verwendet. Wir versuchten diese Reaktionen für die Reduktion der Tellursäure zu telluriger Säure behufs späterer Fällung des Tellurs zu verwenden.

---

[1]) Siehe [2]). [2]) Siehe [2]).

[3]) Gooch, Ztschr. für anorgan. Chem. **7**, 132; **10**, 240, 253, 257.

Zu diesem Zwecke wurde in einem Apparate, in dem alles Mitreißen der reduzierten Lösung verhindert wird, eine Tellursäurelösung mit 10 ccm Schwefelsäure (1:1) und 3 g KBr auf 25—30 ccm eingekocht. Die rückständige Lösung wurde dann mit schwefliger Säure in einer Druckflasche gefällt.

	verwendet	gefunden	Differenz
Tellursäure	0.1585 g	0.1593 g	+ 0.0008 g
enthaltend	0.1586 »	0.1543 »	+ 0.0007 »
Tellur	0.1591 »	0.1597 »	+ 0.0006 »

Die Reduktion ist demnach vollständig, aber das Tellur hält möglicherweise etwas Dibromid okkludiert zurück.

In gleicher Weise wurde die Tellursäure mit Salzsäure reduziert und die Lösung auf 25 ccm eingekocht und das Tellur wie oben bestimmt.

	verwendet	gefunden	Differenz
Tellursäure	0.1590 g	0.1592 g	+ 0.0002 g
enthaltend	0.1589 »	0.1591 »	+ 0.0002 »
Tellur	0.1590 »	0.1591 »	+ 0.0001 »

Daraus sieht man, daß die besten Resultate durch Reduktion der Tellursäure mit Chlorwasserstoffsäure und nachfolgender Fällung mit schwefliger Säure in einer Druckflasche als Tellur erhalten werden können.

Analytische Trennung des Tellurs.

Das mit einem Schwermetall (Cu, Bi, Sb) verunreinigte Tellur wird auf einem Gooch-Tiegel gesammelt, in Salpetersäure gelöst, die Lösung eingedampft, der Rückstand in Kalilauge (1:5) gelöst und auf dem Wasserbade in einem gut bedeckten Gefäß (Erlenmeyer-Kolben durch allmählichen Zusatz von Ammoniumpersulfat (etwa 4—6 g) oxydiert. Nach Zerstörung eines Überschusses des letzteren durch Aufkochen, zuletzt nach Zusatz von Schwefelsäure, wird die erkaltete Lösung mit 100 ccm Schwefelwasserstoffwasser versetzt, aber der Schwefelwasserstoff wird, nicht wie bei der Bunsenschen Methode durch einen Luftstrom, sondern durch einen raschen Kohlensäurestrom (um die Oxydation des Schwermetallsulfids zu verhindern) vollständig verdrängt. Das Schwermetallsulfid wird abfiltriert und in gewöhnlicher Weise in wägbare Form übergeführt. Die letzte Spur des Schwefelwasserstoffs läßt sich zwar aus dem Filtrat durch einen Luftstrom völlig entfernen, aber die Lösung, die längst nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, gibt beim Erwärmen eine geringe Menge eines aus Tellur und Schwefel bestehenden Niederschlags. Dies bestätigt die von uns schon früher ausgesprochene Vermutung, daß bei der obigen Reaktion eine geringe Menge einer Sulfoxytellursäure gebildet wird.

Die weitere Behandlnng und die Bestimmung des Tellurs wird, wie oben angegeben, ausgeführt. Wir möchten noch bemerken, daß die von uns ausgearbeitete Methode zur Trennung des Tellurs keine technische Methode, sondern eine rein wissenschaftliche ist; und deshalb wollen wir zeigen, daß sie sich zur Trennung von sehr kleinen Mengen von Schwermetallen vom Tellur anwenden läßt, die sich durch die alte Schwefligsäuremethode nicht mehr trennen lassen, sondern mit dem Tellur »mitgehen«.

Trennung des Antimons vom Tellur.

In den Tellurniederschlägen, die bei Gegenwart von Antimon erhalten wurden, wurde die geringe Menge des durch schweflige Säure mitgefällten Antimons nach unserer neuen Methode bestimmt.

Der Niederschlag Te + Sb enthielt			gefunden			
Te g		Sb g	Te g	Sb_2S_3 g	Sb g	Diff. g
I. 0.1797	0.2531	0.0001	0.2523	0.0012	0.0009	+ 0.0007
II. 0.1734		0.0002				
III. 0.1679		0.0025		0.0036	0.0026	+ 0.0001

Die Resultate sind, mit Rücksicht auf die zu bestimmenden kleinen Mengen Antimon, befriedigend.

Trennung des Wismuts vom Tellur.

Der Prozeß wurde, wie oben, ausgeführt, aber es wurde das im Filtrat nach der Ausfällung des Tellurs durch schweflige Säure erhaltene Wismut bestimmt.

Der Niederschlag Te + Bi enthielt			gefunden			
Te g	Bi g		Te g	Bi_2O_3 g	Bi g	Diff. g
0.1603	0.0004		0.1603	0.0008	0.0007	+ 0.0003
Gesamtes Bi_2O_3 g	Bi g		im Filtrat	0.1871	0.1678	
0.1878	0.1684		Summe:	0.1879	0.1685	+ 0.0001

Der Niederschlag Te + Bi enthielt			gefunden			
Te g	Bi g		Te g	Bi_2O_3 g	Bi g	
0.1599	0.0000		0.1594	0.0000!	0.0000!	
Gesamtes Bi_2O_3 g	Bi g		im Filtrat:	0.1899	0.1703	
0.1887	0.1692		Summe:	0.1899	0.1703	+ 0.0011

Es ist interessant, daß in diesem Falle kein Wismut mitgefällt und auch kein Schwefelwasserstoffniederschlag erhalten wurde.

Der Niederschlag Te + Bi enthielt		gefunden		
Te g	Bi g	Te g	Bi_2O_3 g	Bi g
0.1603	0.0033	0.1601	—	—

Trennung des Kupfers vom Tellur.

Die »mitgerissenes« Kupfer enthaltenden Tellurniederschläge wurden mit Salpetersäure oxydiert, die Lösung eingedampft und der Rückstand mit Kalilauge aufgenommen, worin er sich vollständig auflöste. Bei der Oxydation mit Ammoniumpersulfat richteten wir unsere Aufmerksamkeit darauf, ob bei der Oxydation des Kupfers nicht etwa Kupfersäure entsteht. Dies trat in der Tat ein, denn die Lösung nahm eine intensiv rubinrote Färbung an, welche allgemein der Kupfersäure zugeschrieben wird, und in der Tat ist auch die letztere in dieser Lösung anwesend. Weiteres darüber führen wir weiter unten an.

Durch weiteren Zusatz von Ammoniumpersulfat wird die Kupfersäure zerstört. Der Prozeß wurde wie früher ausgeführt. Das gefällte Schwefelkupfer wurde entweder im Rose-Tiegel als Cu_2S bestimmt, wobei jedoch etwas zu hohe Resultate erhalten wurden, oder es wurde in Salpetersäure gelöst und das Kupfer elektrolytisch gefällt. Bei den kleinen angewandten Mengen ist es nicht überraschend, daß nach letzterer Methode um einige Zehntelmilligramme weniger Kupfer gefunden wurde.

	Angewandt		Gefunden		
	Te g	Cu g	Te g	Cu g	
I.	0.1592	0.0085	0.1588	0.0076	elektrolytisch
II.	0.1580	0.0073	0.1580	0.0065	elektrolytisch
III.	0.1581	0.0062	0.1587	0.0060	elektrolytisch
IV.	0.1745	0.0608	—	0.0631	als Cu_2S.
V.	0.1745	0.0518	—	0.0537	als Cu_2S.

Bei dem zweiten Versuch wurde das gefällte Schwefelkupfer gelöst und das Verfahren der Oxydation und Trennung wiederholt, doch wurde darin kein Tellur nachgewiesen.

Die Resultate sind so genau, als es die Genauigkeit der Methoden der Kupferbestimmung erlaubt.

Über die Kupfersäure.

Die Existenz dieser Verbindung stellt eine interessante Tagesfrage der Chemie vor; denn erst vor kurzem hat Moser[1]) eine eingehende Untersuchung veröffentlicht, aus welcher hervorgeht, daß sich die Kupfersäure nach sieben verschiedenen Verfahren nicht darstellen läßt.

[1]) Ztschr. für anorgan. Chem. **54**, 119—140. Der Verfasser macht leider keinen Unterschied zwischen den Superoxyden des H_2O_2-Typus und den »Superoxyden«, eigentlich höheren Oxyden des Wassertypus.

Wir fanden auch, daß weder das Tellur allein, noch bei Gegenwart eines anderen Elementes außer dem Kupfer, bei der Oxydation mit Persulfat die rote Verbindung liefert und daß das Kupfer dieselbe nur bei Gegenwart von Tellur liefert. Wir schließen daraus, daß die ungemein unbeständige Kupfersäure nur als ein Bestandteil eines negativen Komplexes existieren kann, als Telluro-Kupfersäure.

Hr. Dr. Kuzma unternahm eine Reihe von Versuchen, um die in Lösung befindliche Verbindung zu isolieren, aber es ist ihm dies bisher nur auf dem Wege der Hydrolyse gelungen. Er erhielt dabei dunkelrote bis violette, feinkörnig krystallinische Niederschläge, welche sich sehr leicht unter Entwicklung eines Ozongeruches zersetzten. Sie wurden rasch auf einer fein durchlöcherten Platinscheibe filtriert, mit Eiswasser gewaschen und abgesaugt und mußten noch im feuchten Zustande analysiert werden. Mit Salzsäure tritt eine stürmische Chlorentwicklung ein, in Essigsäure löst sich die Verbindung mit rotvioletter Farbe auf. Es ist wichtig zu bemerken, daß diese Lösung ein von der Übermangansäure gänzlich verschiedenes Absorptions-Spektrum besitzt.

Die Mitteilung der analytischen Resultate sowie die weitere Untersuchung der Salze der Tellurokupfersäure behält sich Hr. Kuzma vor.

Es ist sehr schwer, die tellurokupfersauren Salze in einem analysenreinen Zustande zu erhalten.

Aus den bisher ausgeführten Analysen läßt sich die folgende Zusammensetzung ableiten, doch entstehen unter verschiedenen Bedingungen Salze von verschiedener Zusammensetzung:

$$2\,K_2O.Cu_2O_3.3\,TeO_3 + x\,Aq,$$
$$2\,K_2O.CuO.2\,Cu_2O_3.3\,TeO_3 + x\,Aq.$$

Es ist ferner interessant, daß es uns gelungen ist, das Salz der Tellurokupfersäure durch elektrolytische Oxydation der Tellursäure in alkalischer Lösung unter Benutzung des Kupfers als Anode zu erhalten. Ein solches, bereits im Jahre 1904 erhaltenes Produkt besaß die Zusammensetzung:

$$2\,K_2O.CuO.Cu_2O_3.2\,TeO_3 + x\,Aq.$$

Die Resultate stehen im Einklang mit den in letzter Zeit von Müller[1]) sowie von Müller und Spitzer[2]) gemachten Beobachtungen, daß in alkalischer Lösung das Kupfer als Anode mit 3 Ladungen, als das sehr unbeständige $Cu^{\cdots}$-Ion in Lösung geht. Nach unseren Ver-

[1]) Müller, Ztschr. für Elektrochem. 13, Nr. 4.

[2]) Müller und Spitzer, Ztschr. für Elektrochem. 13, Nr. 15.

suchen ist dieses Ion nur als der positive Teil des Komplexes etwa $[Cu'''O_3Te(OH)_4]'$ oder $* - O - Cu''' <^{O}_{O}> \overset{VI}{Te}O_2$ beständig.

Hr. Kuzma erhielt ferner durch elektrolytische Oxydation von Tellursäure unter Anwendung einer Silberanode Verbindungen der Tellursäure mit dreiwertigem Silber, die aber kein Kalium enthalten. Als Beispiel sei eine Substanz angeführt, die als $5\,Ag_2O_3 . Ag_2O . 9\,TeO_3$ angesehen werden kann.

In den angeführten Kupfer- und Silberverbindungen kommt das Kupfer oder Silber sehr selten in dem ausschließlich dreiwertigen Zustande vor. Es ist bemerkenswert, daß die genannten Substanzen beständiger werden, sobald ein Teil des dreiwertigen Elementes Cu''' oder Ag''' in die zweiwertige Form Cu'' oder in die einwertige Form Ag' übergegangen ist. Etwas Ähnliches zeigt sich bei den aus alkalischer Lösung durch Hydroperoxyd erhaltenen Bleidoppeloxyden, denen die allgemeine Zusammensetzung $a\,PbO . b\,PbO_2$ zukommt.

Aus diesen Versuchen folgt, daß das Kupfer die Maximalvalenz drei besitzt, oder daß ihm die Verbindungsform CuX_3 zukommt. Da aber auch dem Goldchlorid die Form AuX_3 zukommt, so kann man mit Tanatar[1]) annehmen, daß auch das Silber im Maximum dreiwertig ist. Diese drei Elemente: Cu, Ag, Au nehmen bekanntlich im periodischen System eine doppelte Stellung ein. Als Glieder der achten Gruppe sind sie im Maximum dreiwertig[2]), als Glieder der negativen Unterabteilung der ersten Gruppe sind sie im Maximum einwertig. Die Form AgX_2 scheint dagegen beim Silber nicht selbständig zu existieren, sondern das Ag_2O_2 läßt sich als $Ag_2O . Ag_2O_3 = Ag_4O_4$ auffassen.

Die obige Methode läßt sich auch zur Darstellung reiner Tellurpräparate anwenden; und wenn man dieselbe auf die Selensäure ausdehnt, so läßt sich, wie wir fanden, das Selen von jeder Spur von Quecksilber, Arsen und Tellur quantitativ trennen, was bisher bekanntlich nicht einmal qualitativ möglich war.

Prag, am 6. Juli 1907.

---

[1]) Tanatar, Ztschr. für anorgan. Chem. **28**, 231. Schon lange vorher sah Berthelot das »Silbersuperoxyd« als Ag_2O_3 an.

[2]) Die Maximalvalenz der Elemente der VIII. Gruppe ist dann:

VI	IV?	IV	III
Fe	Co	Ni	Cu
VIII	VI	IV	III
Ru	Rh	Pd	Ag
VIII	VI	IV	III
Os	Ir	Pt	Au.

475. Hans Stobbe: Ein Produkt der Lichtwirkung auf Diphenylfulgid und der Polymerisation der Phenylpropiolsäure.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 25. Juni 1907; mitget. in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Bei der Belichtung einer Benzollösung des citronengelben Diphenylfulgids[1]) (Dibenzalbernsteinsäureanhydrids),

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH:C.CO \\ C_6H_5.CH:C.CO \end{matrix}\!\!>\!O,$$

entsteht neben mehreren anderen Produkten ein farbloses Anhydrid, dem man auf Grund zahlreicher Elementaranalysen und auf Grund einiger Molekulargewichtsbestimmungen entweder die empirische Formel $C_{18}H_{12}O_3$ oder die um zwei Wasserstoffatome ärmere Formel $C_{18}H_{10}O_3$ beilegen konnte.

Ein Anhydrid der letzteren Formel ist nun schon früher von Michael und Bucher[2]) bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylpropiolsäure, ferner von Lanser[3]), Manthey[4]), Halvorsen[5]) beim Digerieren von Phenylpropiolsäure mit Phosphoroxychlorid und schließlich von Ruhemann und Meriman[6]) unerwarteterweise bei einer Reaktion zwischen Pyridin, Phenylpropiolsäurechlorid und Acetylaceton erhalten worden.

Alle diese Präparate zeigten nach den vorliegenden Beschreibungen eine große Ähnlichkeit mit dem von mir erhaltenen Anhydride, aber auch, besonders in dem chemischen Verhalten, einige Abweichungen. Ich konnte mich daher nicht entschließen, sie alle ohne weiteres für identisch zu erklären, sondern habe das Anhydrid nach dem Verfahren von Michael und Bucher einerseits und von Lanser andererseits darstellen lassen, um es direkt mit dem meinigen vergleichen zu können. Außerdem war Hr. Professor Michael so gütig, mir eine Probe der von ihm selbst bereiteten Substanz zu übersenden, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage. Bei einer Prüfung der physikalischen Konstanten der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Präparate, des Schmelzpunkts der Individuen und ihrer Gemische, der Löslichkeiten, der optischen Eigenschaften zeigte sich ihre Identität. Zu demselben Resultat führte auch eine krystallographische Untersuchung, die Hr. Professor Dr. Reinisch so freund-

---

1) Stobbe und Naóum, diese Berichte 37, 2244 [1904].

2) American Chem. Journ. 20, 93 [1898].

3) Diese Berichte 32, 2478 [1899].

4) Diese Berichte 33, 3083 [1900].

5) Diese Berichte 35, 1407 [1902].

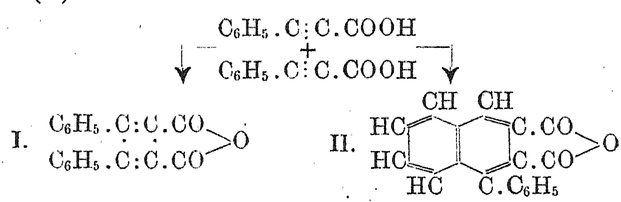
6) Journ. Chem. Soc. 87, 1389 [1905].

lich war, auf meine Veranlassung auszuführen. Ferner waren auch die aus den drei verschiedenen Anhydridproben gewonnenen Derivate, die freie Säure, die Salze und der Diäthylester identisch. **Hiermit war also zunächst bewiesen, daß die Photoreaktion des Diphenylfulgids ein Oxydationsprozeß** ist, der durch die Gleichung

$$C_{18}H_{12}O_3 + O = C_{18}H_{10}O_3 + H_2O$$

auszudrücken ist.

Über die Konstitution dieses Anhydrids sind die Meinungen geteilt. Lanser, Manthey und Halvorsen sind der Ansicht, daß die Phenylpropiolsäure sich polymerisiere unter gleichzeitiger Wasserabspaltung zu einem Anhydride der Diphenylcyclobutadiendicarbonsäure (I). Michael und Bucher nehmen an, daß der Polymerisationsvorgang führe zu einem 1-Phenylnaphthalin-2.3-dicarbonsäureanhydrid (II).



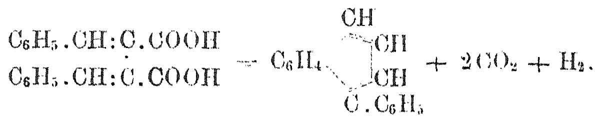
Diphenyl-cyclobutadiendicarbonsäure-anhydrid (Diphenyl-tetren-dicarbonsäureanhydrid). 1-Phenylnaphthalin-2.3-dicarbonsäureanhydrid).

Da nun keiner der genannten Forscher einen vollständig einwandfreien Beweis für die eine oder die andere Formel erbracht hat und da ferner die endgültige Entscheidung dieser Frage für die Deutung des Verlaufes der »oxydativen Photoreaktion« des Diphenylfulgids von größter Wichtigkeit war, habe ich das Anhydrid teils nach den bereits angewandten, teils nach anderen Methoden unter der geschickten Mithilfe meiner Schüler Viktor von Vigier und Willy Keding von neuem untersucht.

Michael und Bucher erhielten bei der trocknen Destillation des Bariumsalzes der Säure $C_{18}H_{12}O_4$ mit überschüssigem Barythydrat das 1-Phenylnaphthalin. Wir haben diesen Versuch wiederholt und können die Angaben der beiden Forscher zur Hauptsache bestätigen. Nur können wir uns nicht der Ansicht anschließen, als ob durch diese Reaktion die Formel einer 1-Phenylnaphthalindicarbonsäure für die Säure $C_{18}H_{12}O_4$ einwandfrei bewiesen sei[1]). Das 1-Phenylnaphthalin bildet sich nämlich auch aus der Diphenylfulgensäure (Dibenzal-

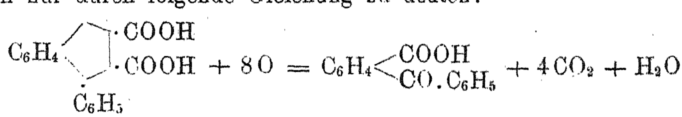
[1]) Vergl. A. Michael, diese Berichte **39**, 1911 [1906].

bernsteinsäure), die sicher kein Naphthalinderivat ist, nach folgender Gleichung:



Der Prozeß verläuft unter Wasserstoffabspaltung wie etwa die Bildung des Anthracens aus Toluol, des Fluorens aus Diphenyl, des Phenanthrens aus Styrol bei den Graebeschen Synthesen. Der eigentlich erwartete Kohlenwasserstoff, das Diphenylbutadien, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$[1]), wurde von uns nicht beobachtet. Man erkennt also wieder, wie wenig geeignet gerade pyrogene Reaktionen zu Konstitutionsbestimmungen sind[2]) und wie speziell in dem vorliegenden Falle die Entstehung des 1-Phenylnaphthalins allein nicht beweisend sein kann einerseits für die Formel der Diphenylfulgensäure und andererseits für die von Michael aufgestellte Formel der Säure $C_{18}H_{12}O_4$.

Diese letztere Formel, die wir trotzdem als die richtige erkannt haben, wird erst gestützt durch die zuerst von uns beobachtete Tatsache, daß die Säure oder besser ihr Anhydrid bei der Oxydation mit Chromsäure unter starker Kohlensäureentwicklung *o*-Benzoylbenzoesäure liefert. Dieser Vorgang ist natürlich nur bei Zugrundelegung der Formel einer 1-Phenylnaphthalindicarbonsäure und demnach nur durch folgende Gleichung zu deuten:



Die von Lanser, Manthey und Halvorsen aufgestellte Formel einer Diphenylcyclobutadiendicarbonsäure (I) wird diesen Tatsachen nicht gerecht; nach ihr müßte man Benzil als Oxydationsprodukt erwarten.

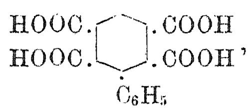
Außer mit Chromsäure haben wir die Phenylnaphthalindicarbonsäure wiederholt mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung

---

[1]) Rebuffat, Gaz. chim. Ital. **15**, 107 [1885]; Tiffenau, Compt. rend. **135**, 1347 [1902]; Thiele und Schleussner, Ann. d. Chem. **306**, 198 [1899].

[2]) Man vergleiche ferner die Bildung cyclischer Kohlenwasserstoffe bei der Destillation anderer Butadiencarbonsäuren (O. Doebner, diese Berichte **35**, 2129 [1902]; **40**, 146 und 148 [1907]. Von den beiden stereoisomeren Cinnamylidenmalonsäuren $C_6H_5.CH:CH.CH:C(COOH)_2$ liefert beispielsweise die eine kein Phenylbutadien $C_6H_5.CH:CH.CH:CH_2$, die andere nur ganz geringe Mengen dieses Kohlenwasserstoffes.

oxydiert. Dieses Verfahren führte uns, trotz Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen, zu verschiedenen Resultaten, ein Umstand, der wahrscheinlich auch die Abweichungen unserer Befunde von denen Michaels und Buchers erklären wird. Diese beiden Forscher erhielten als Hauptprodukt eine ganz unscharf schmelzende Säure, der sie wegen ihrer Fähigkeit, ein Doppelanhydrid zu bilden und wegen ihres Zerfalls in Diphenyl und Kohlensäure bei der Destillation des Baryumsalzes die Formel einer Diphenyltetracarbonsäure,



gaben.

Wir dagegen haben selbst bei sehr vorsichtiger Oxydation immer nur harzige Säuren, Oxalsäure, Benzoesäure, ein einziges Mal eine hochmolekulare, in Wasser verhältnismäßig leicht lösliche Säure (Schmp. 200°) und einmal sogar Benzaldehyd erhalten; die eben erwähnte Diphenyltetracarbonsäure, Phthalsäure, *o*-Benzoylbenzoesäure, auch Benzil wurden von uns nie beobachtet. Hieraus folgt, daß die Phenylnaphthalindicarbonsäure leicht tiefergehende Zersetzungen erleidet, und daß deshalb diese Reaktion wenig zur Aufklärung ihrer Konstitution beitragen kann. Sonderbar ist die Bildung des Benzaldehyds, die auf den ersten Blick unvereinbar erscheint mit der Formel der Dicarbonsäure. Eine Erklärung bietet jedoch die Tatsache, daß der Aldehyd nicht etwa zu Anfang der Reaktion auftritt, sondern erst, nachdem etwa die Hälfte des Oyydationsmittels verbraucht ist; er wird daher nicht aus der ursprünglichen Säure direkt, sondern aus einem ihrer Oxydationsprodukte entstehen. Nimmt man als solches *o*-Benzoylbenzoesäure an, so kann diese als Derivat des Benzophenons in der allmählich stark alkalisch gewordenen Reaktionsflüssigkeit hydrolytisch gespalten werden, einerseits in 2 Moleküle Benzoesäure:

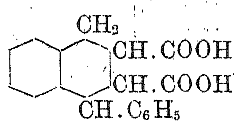
$$C_6H_5.CO.C_6H_4.COOH + H_2O = 2\,C_6H_5.COOH,$$

andererseits in Benzaldehyd und Salicylsäure:

$$C_6H_5.CO.C_6H_4.COOH + H_2O = C_6H_5.CHO + C_6H_4(OH).COOH,$$

von denen die letztere unter dem Einfluß des Oxydationsmittels gleich weiter verändert wird. Ein Beweis für diese Auffassung ist auch die große Ausbeute an Benzoesäure. Während aus der Phenylnaphthalindicarbonsäure bei rein oxydativer Spaltung im Höchstfalle 41% Benzoesäure erwartet werden durften, wurden von uns in einem Falle über 60% isoliert.

Die Reduktion der Phenylnaphthalindicarbonsäure haben wir nach zwei Methoden ausgeführt, einmal durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die wäßrige Lösung des Natriumsalzes, das andere Mal durch Einwirkung von Zink auf die Eisessiglösung des Anhydrides. Auch hierbei sind wir zu Resultaten gelangt, die teilweise von denen Michaels und Buchers abweichen. Nach dem ersten Verfahren erhielten wir in Übereinstimmung mit ihnen die 1-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalindicarbonsäure (Schmp. 204°, Zersetzungspunkt 207°),



die wir leicht mit Chromsäure zu *o*-Benzoylbenzoesäure oxydieren konnten. Hierdurch wurde nicht nur die Konstitution dieser hydrierten Säure $C_{18}H_{16}O_4$, sondern auch diejenige der ursprünglichen, nicht hydrierten Säure $C_{18}H_{12}O_4$ festgelegt und zugleich wiederum bewiesen, daß die letztere nicht etwa die eingangs erwähnte Formel I von Lanser, Manthey und Halvorsen haben kann. Denn eine Säure dieser Struktur müßte bei der erschöpfenden Reduktion β-Truxillsäure,

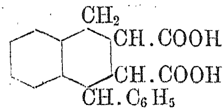
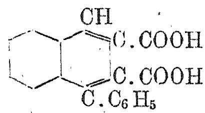
$$\begin{matrix} C_6H_5.C:C.COOH \\ C_6H_5.C:C.COOH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5.CH.CH.COOH \\ C_6H_5.CH.CH.COOH \end{matrix},$$

liefern. Zufälligerweise hat nun die β-Truxillsäure (Schmp. 206°), worauf schon Michael hinwies, einige Ähnlichkeiten mit der isomeren Phenylnaphthalindicarbonsäure, so daß man sie vielleicht bei oberflächlicher Betrachtung für identisch halten könnte. Eine genauere Untersuchung zeigt aber ihre Verschiedenheit. Ein Gemisch beider Säuren zeigt starke Schmelzpunktsdepression; β-Truxillsäure liefert bei der oxydativen Spaltung Benzil[1]) und wird auch, wie wir uns an einem Präparate, das wir Herrn Geheimrat Liebermann verdanken, überzeugten, viel langsamer oxydiert als die tetrahydrierte und nicht hydrierte Phenylnaphthalindicarbonsäure. Die genauen Zeitangaben finden sich in der folgenden Tabelle.

Für die drei Parallelversuche wurden je 0.1 g Säure in 0.2 g Kaliumcarbonat und 2 g Wasser gelöst, auf 0° abgekühlt und gleichzeitig je ein Tropfen einer $^1/_{30}$ Normal-Permanganatlösung zugesetzt. Die jeweilig zugesetzte Permanganatmenge galt als verbraucht, wenn die Flüssigkeiten gelblich bis bräunlich geworden waren, oder wenn ihr Meniskus keinen bläulichen Schein mehr zeigte.

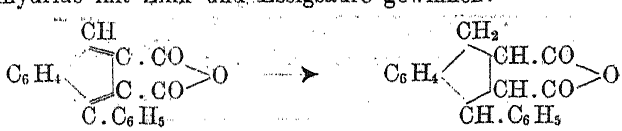
---

[1]) C. Liebermann, diese Berichte **22**, 2254 [1889].

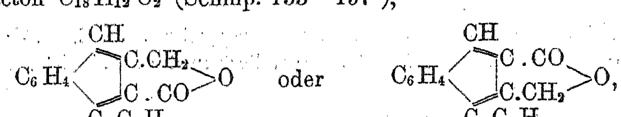
Tropfen	A	B	C
	 1-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin-2.3-dicarbonsäure oxydiert nach	 1-Phenylnaphthalin-2.3-dicarbonsäure oxydiert nach	$C_5H_5.CH.CH.COOH$ $C_6H_5.CH.CH.COOH$ β-Truxillsäure oxydiert nach
1	3 Min. 46 Sek.	1 Stunde 14 Min.	6 Stunden
2	3 » 23 »	3 Stunden	9 »
3	3 » 30 »	3 »	9 »
4	3 » 30 »	3 »	9 »

Die große Zeitdifferenz in der Oxydationsgeschwindigkeit der tetrahydrierten (A) und der nicht hydrierten Phenylnaphthalindicarbonsäure (B) entspricht vollkommen den Beobachtungen A. von Baeyers[1]) für die α-Naphthoesäure und die 1.2.3.4-Tetrahydro-α-naphthoesäure. Auch hier wird die letztere Säure in 30 mal kürzerer Zeit oxydiert als die nicht hydrierte Säure.

Die 1-Phenyl-1.2.3.4-Tetrahydronaphthalindicarbonsäure wird sehr leicht schon durch bloßes Übergießen mit kaltem Acetylchlorid in ein bei 155° schmelzendes Anhydrid verwandelt. Michael und Bucher gewannen dieselbe Verbindung durch Erhitzen der Dicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid und notieren als Schmelztemperatur 145—150°. Außer nach diesen beiden Verfahren kann man dasselbe Anhydrid $C_{18}H_{14}O_3$, direkt durch Reduktion des 1-Phenylnaphthalindicarbonsäureanhydrids mit Zink und Essigsäure gewinnen:



Daß bei dieser Reaktion, wie Michael und Bucher beschreiben, ein Lacton $C_{18}H_{12}O_2$ (Schmp. 135—137°),



entstehe, haben wir nicht beobachtet. Wohl erhielten auch wir ein bei der angegebenen Temperatur schmelzendes, schwach gelbgrünes

[1]) Ann. d. Chem. **266**, 184 [1891].

Produkt, das aber durch wiederholtes Umkrystallisieren das rein weiße Tetrahydronaphthalindicarbonsäureanhydrid (Schmp. 155°) lieferte.

Als letzter Beweis für die Konstitution der 1-Phenylnaphthalindicarbonsäure diente uns ihr Verhalten gegen eiskalte, konzentrierte Schwefelsäure. Sie liefert hierbei eine Naphthofluorenondicarbonsäure, die in der folgenden Abhandlung beschrieben ist.

Experimentelles.

(Nach Versuchen von Phokion Naóum, Viktor von Vigier und Willy Keding.)

1. Darstellung des 1-Phenyl-2.3-dicarbonsäureanhydrids durch Belichtung einer jodhaltigen, gesättigten Benzol- oder Chloroformlösung des Diphenylfulgides. Das Endprodukt dieser Reaktion ist das Phenylnaphthalindicarbonsäureanhydrid, das sich wegen seiner Schwerlöslichkeit aus den belichteten Flüssigkeiten ausscheidet. Es wird zur Trennung von anderen, gleichfalls entstandenen Stoffen zunächst in Chloroform gelöst und der Verdampfungsrückstand dieser Lösung aus Eisessig oder Benzol umkrystallisiert. Das Anhydrid schmilzt bei 255° ohne Zersetzung. Die Analysen boten erhebliche Schwierigkeiten; man mußte die Substanz innig mit pulverisiertem Kupferoxyd mengen, um die folgenden Werte zu erhalten.

0.1950 g Sbst.: 0.5590 g CO_2, 0.0702 g H_2O } Naóum.
0.2092 » » : 0.6000 » » , 0.0743 » » }

0.1308 » » : 0.3788 » » , 0.0468 » » } Keding.
0.1256 » » : 0.3625 » » , 0.0412 » » }

$C_{18}H_{10}O_3$. Ber. C 78.83, H 3.65.
Gef. » 78.18, 78.22, 78.99, 78.72, » 4.00, 3.95, 3.98, 3.65.

Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Chloroform (v. Vigier).

Lösungsmittel g	Substanz g	Erhöhung °	Mol.-Gew. Gef.	Mol.-Gew. Ber.
19.81	0.1716	0.110	288	276
19.6	0.3182	0.210	274	—

Diese Werte stimmen also überein mit denjenigen, die Lanser für die Benzollösung und Michael für eine Phenollösung dieses Anhydrids gefunden haben.

2. Darstellung des 1-Phenyl-2.3-dicarbonsäureanhydrids aus Phenylpropiolsäure. Hierbei befolgten wir genau die von Lanser und von Michael angegebenen Vorschriften. Wir haben gefunden, daß das Michaelsche Verfahren (Verwendung von Essigsäureanhydrid) bequemer ist und bessere Ausbeuten liefert als das Lansersche Verfahren (Verwendung von Phosphor-

oxychlorid). Die folgenden Analysen wurden mit einem nach Lansers Vorschrift hergestellten Anhydrid ausgeführt.

0.1477 g Sbst.: 0.4273 g CO_2, 0.0472 g H_2O. — 0.1352 g Sbst.: 0.3903 g CO_2, 0.0437 g H_2O.

$C_{18}H_{10}O_3$. Ber. C 78.83, H 3.65.
Gef. » 78.89, 78.73, » 3.55, 3.62.

Über die Eigenschaften des Anhydrids habe ich den bereits vorhandenen Angaben wenig hinzuzusetzen. Es ist leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Wasser, löslich in alkoholischen Alkalien und Piperidin; es wird von Sodalösung nur sehr langsam verändert.

Die 1-Phenylnaphthalin-2.3-dicarbonsäure.

Sie fällt beim Ansäuern ihrer Alkali- und Piperidinsalzlösungen nieder und zeigt bei langsamem Erhitzen genau denselben Schmelzpunkt (255°) wie ihr Anhydrid.

0.1805 g Sbst., lufttrocken: 0.4853 g CO_2, 0.0741 g H_2O } Naóum.
0.1821 g Sbst., » 0.4910 g CO_2, 0.0740 g H_2O }

$C_{18}H_{12}O_4$. Ber. C 73.97, H 4.11.
Gef. » 73.33, 73.54, » 4.59, 4.55.

Die Gleichheit der Schmelzpunkte von Anhydrid und Säure ist darauf zurückzuführen, daß die letztere weit unterhalb der Schmelztemperatur, schon bei 140—150°, ein Molekel Wasser verliert und dabei glatt, ohne Änderung des Aggregatzustandes, in das Anhydrid übergeht.

0.2516 g Säure, lufttrocken, verloren bei 150° 0.0152 g H_2O (Naóum). — 0.3499 g Säure, lufttrocken, verloren bei 150° 0.0219 g H_2O (Keding).

$C_{18}H_{12}O_4$. Ber. H_2O 6.16. Gef. H_2O 6.04, 6.26.

Die erhitzte Substanz ist im Gegensatz zu der ursprünglichen unlöslich in Soda und löslich in Chloroform geworden. Alle diese Tatsachen waren Naóum und mir schon vor acht Jahren bekannt, also zu einer Zeit, als Michael und Bucher noch die Existenz der freien Phenylnaphthalindicarbonsäure in Abrede stellten [1]). Wir wollen nicht verhehlen, daß auch diese Abweichungen dazu beigetragen haben, an der Identität der nach den verschiedenen Verfahren bereiteten Säure zu zweifeln. Neuerdings hat ja nun Michael [2]) selbst seine früheren Angaben über diese Säure und ihr Anhydrid berichtigt. Eine teilweise Anhydrisierung erleidet die Dicarbonsäure auch beim Erwärmen ihrer Eisessiglösung.

Die Phenylnaphthalindicarbonsäure fällt aus ihrer wäßrigen Lösung in Blättchen aus, die kein Krystallwasser enthalten. Aus Äther krystallisiert sie mit 1 Mol. Äther.

0.2214 g Säure verloren bei 70° 0.0440 g Äther.

$C_{18}H_{12}O_4 + C_4H_{10}O$. Ber. $C_4H_{10}O$ 20.21. Gef. $C_4H_{10}O$ 19.87.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **20**, 93 u. 116 [1898].
[2]) Diese Berichte **39**, 1912 [1906].

Das Natriumsalz wurde durch Neutralisieren einer wäßrig-alkoholischen Lösung der Säure dargestellt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Aus warmer konzentrierter Lösung schied sich ein Salz (A) aus, das 1 Mol. Krystallwasser enthielt; aus einer verdünnten Lösung fiel beim Erkalten ein anderes Salz (B) aus, das 3 Mol. Krystallwasser enthielt.

0.2643 g lufttrocknes Salz A verloren bei 100° 0.0133 g H_2O.

$C_{18}H_{10}O_4Na_2.H_2O$. Ber. H_2O 5.08. Gef. H_2O 5.03.

0.1895 g lufttrocknes Salz B verloren bei 100° 0.0260 g H_2O.

$C_{18}H_{10}O_4Na_2.3H_2O$. Ber. H_2O 13.84. Gef. H_2O 13.72.

0.1760 g Salz, bei 100° getrocknet, gaben 0.0538 g Na_2CO_3.

$C_{18}H_{10}O_4Na_2$. Ber. Na 13.68. Gef. Na 13.27.

Die von uns erhaltenen Salze zeigen natürlich andere Krystallwasserverhältnisse als das Salz $C_{18}H_{10}O_4Na_2.4^1/_2H_2O$, welches Michael und Bucher aus reinem Wasser resp. sodaalkalischer Flüssigkeit krystallisieren ließen.

Das Piperidinsalz wird erhalten auf Zusatz überschüssigen Piperidins zu einer konzentrierten, absolut-alkoholischen Lösung der Säure und nachheriger Fällung mit Äther. Sternförmig gruppierte Nädelchen, die bei 194—195° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

0.2307 g Sbst.: 12.5 ccm N (16°, 758.5 mm).

$C_{18}H_{12}O_4(C_5H_{11}N)_2$. Ber. N 6.06. Gef. N 6.38.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Chloroform, schwerer in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Äther, Petroläther und Benzol.

Oxydation des 1-Phenylnaphthalindicarbonsäureanhydrides mit Chromsäure. Zu einer kalten Eisessiglösung von 5 g Anhydrid werden 7.5 g Chromsäureanhydrid hinzugegeben. Nachdem die hierbei auftretende stürmische Gas- und Wärmeentwickelung nachgelassen hat, wird die Masse bis auf 70° erwärmt und nach dem Erkalten mit weiteren 22.5 g Chromsäureanhydrid versetzt. Abermals heftige Reaktion, die zunächst wieder durch Kühlung gemildert und dann schließlich durch dreistündiges Erhitzen auf 100° zu Ende geführt wird. Das auf diese Weise erhaltene Reaktionsgemisch ist eine grüne Flüssigkeit, die durch Zusatz von Alkohol von überschüssiger Chromsäure befreit und im Vakuum zur Trockne verdampft wird. Zum Rückstand wird Wasser und Äther gegeben. Die ätherische Lösung hinterläßt beim Eindampfen *o*-Benzoylbenzoesäure, die aus Wasser in langen bei 94—95° schmelzenden Nadeln krystallisiert; sie wurde durch Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure in Anthrachinon verwandelt und dieses durch die Oxanthranolreaktion erkannt. Benzoesäure war in dem Ätherextrakte nicht vorhanden.

Oxydation der 1-Phenylnaphthalindicarbonsäure mit Kaliumpermanganat. Da die bei den einzelnen Versuchen gewonnenen Resultate sehr verschieden waren, seien einige gesondert beschrieben.

Erster Versuch (nach Keding): 4 g Säure (1 Mol.) in wäßriger Kaliumcarbonatlösung wurden mit 10 g Kaliumpermanganat in 2-prozentiger

Lösung unter Eiskühlung und beständigem Rühren versetzt. Der Reaktionsverlauf ist sehr träge; erst nach drei Tagen war das Permanganat entfärbt. Durch Ausäthern der neutralen Reaktionsflüssigkeit erhält man weder Benzil noch Benzaldehyd, dessen Bildung auch während des ganzen Versuches selbst nicht durch den Geruch erkannt werden konnte. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung fielen nur harzige Produkte aus.

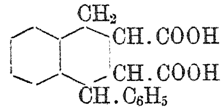
Zweiter Versuch (nach Keding): 20 g Phenylnaphthalindicarbonsäure wurden in der eben beschriebenen Weise mit 50 g Kaliumpermanganat oxydiert. Der Verlauf war während der ersten acht Stunden genau der gleiche wie beim ersten Versuch. Nach dieser Zeit machte sich plötzlich Benzaldehydgeruch bemerkbar. Um den Aldehyd vor weiterer Oxydation zu schützen, wurde die Reaktionsflüssigkeit mit Äther überschichtet, die ätherische Flüssigkeit eingedampft und in dem Rückstande der Aldehyd in bekannter Weise nachgewiesen. Die vom Braunstein abfiltrierte wäßrige Flüssigkeit, welche nach Verlauf von 18 Stunden entfärbt worden war, lieferte beim Ansäuern Benzoesäure. Die Gesamtausbeute, einschließlich der durch Oxydation des Benzaldehydes entstandenen Säure, betrug 63%.

Dritter Versuch (nach von Vigier): Die Versuchsanordnung und die Mengenverhältnisse waren genau die gleichen wie bei dem ersten Versuche. Benzaldehydgeruch konnte nicht wahrgenommen werden. Da nach einigen Tagen nicht völlige Entfärbung eingetreten war, wurde das überschüssige Permanganat durch Alkohol reduziert und die vom Braunstein abfiltrierte Reaktionsflüssigkeit nach dem Ansäuern bis zur Erschöpfung ausgeäthert. Der Rückstand des Ätherextraktes war eine allmählich erstarrende Masse, die nur teilweise in Benzol löslich war. Der benzollösliche Anteil war Benzoesäure; der unlösliche Anteil bestand aus Oxalsäure und einer anderen Säure, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 199—200° schmolz. Ihre Analysen lieferten folgende Werte: C 62.40 u. 62.51, H 4.83 u. 4.63. Bei der Molekulargewichtsbestimmung in siedender Acetonlösung wurden gefunden

Lösungsmittel g	Substanz g	Siedepunktserhöhung g	Molekulargewicht
19.74	0.1111	0.030	330
19.54	0.2367	0.063	329
19.34	0.3338	0.090	314

Die Säure ist schwer löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, leichter in Aceton, leicht in Wasser. Sie wird durch heiße Permanganatlösung zu Benzoesäure oxydiert. Ihre Konstitution aufzuklären, ist uns wegen der geringen verfügbaren Menge nicht gelungen. Soviel steht aber fest, daß sie eine hochmolekulare sauerstoffreiche Säure ist, die als Zwischenprodukt vor dem gänzlichen Zerfall der Phenylnaphthalindicarbonsäure in Benzoesäure und Oxalsäure auftritt.

Reduktion der 1-Phenylnaphthalindicarbonsäure. Gewinnung der 1-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalindicarbonsäure



und ihres Anhydrides.

a) Mit Natriumamalgam. 10 g Phenylnaphthalindicarbonsäure wurden mit Soda neutralisiert und in die auf 800 ccm verdünnte Lösung unter dauernder Rührung und unter Zuleitung eines Kohlensäurestromes 2000 g eines 4-prozentigen Natriumamalgams im Laufe von drei Tagen eingetragen. Nach vollständiger Zersetzung des Amalgams wurde abfiltriert und angesäuert und die dabei ausfallende weiße feste Masse abwechselnd aus Chloroform und Wasser umkrystallisiert. Man erhält monokline Säulchen der Phenyltetrahydronaphthalindicarbonsäure, die bei 204° schmelzen und sich bei 207° zersetzen.

0.1605 g Sbst.: 0.4266 g CO_2, 0.0862 g H_2O.

$C_{18}H_{16}O_4$. Ber. C 72.97, H 5.40.

Gef. » 72.49, » 6.00.

Die aus den verschiedenen Mutterlaugen dieser Säure gewonnenen Produkte sind pastenartig, liefern aber ebenso wie die krystallisierte Säure beim Übergießen mit kaltem Acetylchlorid das 1-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalindicarbonsäureanhydrid, welches nach dem Umkrystallisieren aus wenig Äther bei 155° schmilzt.

0.1019 g Sbst.: 0.2911 g CO_2, 0.0481 g H_2O. — 0.1344 g Sbst.: 0.3843 g CO_2, 0.0623 g H_2O.

$C_{18}H_{14}O_3$. Ber. C 77.70 [1]), H 5.06.

Gef. » 77.91, 77.98, » 5.28, 5.19.

Das Anhydrid löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe.

b) Mit Zinkstaub und Eisessig. Zu einer siedenden Lösung von 5 g Phenylnaphthalindicarbonsäureanhydrid in 200 ccm Eisessig werden zunächst 2 g Zinkstaub und 2 g 25-prozentige Schwefelsäure gegeben und diese Zusätze im Laufe von zehn Stunden mehrfach wiederholt. Man erhält eine farblose Lösung, die filtriert und im Vakuum zur Trockne eingedunstet wird. Der Rückstand ist ölig; er wird mit Wasser gewaschen, in Äther gelöst, getrocknet und dann (wieder vom Lösungsmittel befreit) mit Acetylchlorid übergossen, um eventuell gebildete Dicarbonsäure zu anhydrisieren. Das nach dem Verdampfen des Acetylchlorids hinterbleibende Phenyltetrahydronaphthalindicarbonsäureanhydrid ist farblos und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus einem Äther-Petroläthergemisch bei 155°.

---

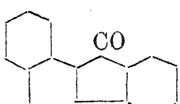
[1]) Die von Michael und Bucher angegebene Zahl (C = 77.15) ist wohl ein Druckfehler.

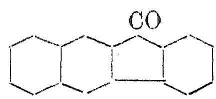
476. Hans Stobbe: Eine bordeauxrote Chrysoketoncarbonsäure und ihre gelben Derivate. Ein Beitrag zur Farbtheorie.

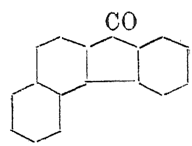
[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 25. Juni 1907; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

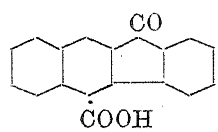
Von dem Ringsystem des Fluorenons leiten sich durch Angliederung eines Benzolkernes drei Formeln von Naphthofluorenonen ab; die erste und dritte durch angulare, die zweite durch lineare Anellierung des neuen Atomkomplexes.

I. 
Chrysoketon

II. 
Isochrysoketon

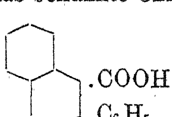
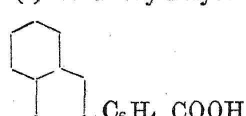
III. 
Allochrysoketon.

Das Keton der ersten Formel, das Naphthofluorenon oder Chrysoketon, sowie einige seiner Abkömmlinge sind zuerst von Bamberger und dann eingehender von Graebe untersucht worden. Das Keton II, das Isochrysoketon [1]), ist nicht bekannt; wohl aber eins seiner Derivate, die orangegelbe Chrysoketoncarbonsäure,

IV. ,

die neuerdings von C. Graebe und R. Gnehm jun. [2]) beschrieben worden ist. Verbindungen vom Typus III, deren Stammsubstanz ich als Allochrysoketon bezeichnet habe, fehlten bisher ganz.

Wie ein Blick auf die Formeln lehrt, liegt den Verbindungen I und II nach Eliminierung des Carbonyls das 2-Phenylnaphthalin, den Körpern vom Schema III das 1-Phenylnaphthalin zugrunde. Und in der Tat ist denn auch das bekannte Chrysoketon (I) durch Hydrolyse zu 2-Phenyl-

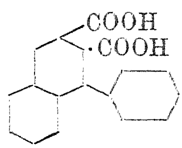
 und 

naphthalincarbonsäuren abgebaut und umgekehrt aus diesen beiden Spaltungsprodukten wieder aufgebaut worden.

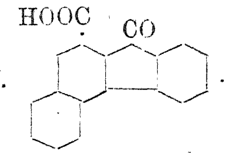
---

[1]) Diese Berichte **35**, 2746 [1902].
[2]) Ann. d. Chem. **335**, 119 [1904].

Ganz ähnliche Beziehungen habe ich nun für das Allochrysoketon und das 1-Phenylnaphthalin gefunden. Die in der voraufgehenden Abhandlung beschriebene 1-Phenylnaphthalin-2.3-dicarbonsäure wird durch kalte, konzentrierte Schwefelsäure nach folgender Gleichung in eine Chrysoketoncarbonsäure (V) der Allo-Reihe verwandelt.



= H_2O + V.



Diese Umwandlung ist mit einer enormen Farbänderung verbunden. Die Phenylnaphthalindicarbonsäure ist farblos. Die Allochrysoketoncarbonsäure bildet bordeauxrote Krystalle; ihre Farbe ist bedingt durch die dichte Gruppierung der vier Kohlenstoffringe, ganz besonders aber durch das Vorhandensein des stark chromophoren Carbonyls in dem als »Halbchinon« fungierenden mittelständigen Fünfringe. Der Carboxylgruppe wird ein geringerer Einfluß zuzuschreiben sein. Die Ketoncarbonsäure ist in den meisten Flüssigkeiten, z. B. in Wasser, sehr schwer löslich; mit Cumol und Eisessig bildet sie Lösungen, die selbst in einer Verdünnung von 1 : 500 noch dunkelrot sind. Ihr Phenylhydrazon ist hellgelb. Wir haben die Absorptionsspektra dieser beiden Verbindungen in $^1/_{128}$-normaler Eisessiglösung untersucht und gefunden, daß beide ziemlich scharf begrenzte, kontinuierliche Banden, vom Ultraviolett ausgehend, liefern. Die Bande der Säure reicht bis weit über die E-Linie hinaus, die Hälfte des Grüns verhüllend; diejenige des Phenylhydrazons ist kürzer und läßt außer dem ganzen Grün noch das Hellblau erscheinen. Die Körper- und die Lösungsfarbe der Säure ist also wesentlich tiefer als die ihres Phenylhydrazons, ein Beweis dafür, daß mit der Umwandlung der Ketodoppelbindung $>$C : O in die Imindoppelbindung ($>$C : NH oder $>$C : N Alk) Farbaufhellung (Hypsochromie) verbunden ist. Das in einem umgesättigten Kohlenstoffringe befindliche Carbonyl ist also ein stärkerer Chromophor als die Imingruppe, eine Tatsache, die gewiß schon häufig konstatiert worden ist, die aber erst von Willstätter und Pfannenstiel[1]) in präziser Form bei dem Vergleich des gelben Benzochinons mit den farblosen, nicht arylierten Chinoniminen besprochen worden ist[2]). Ob hier eine allgemeine Gesetzmäßigkeit

[1]) Diese Berichte **38**, 2244 [1905].

[2]) Ganz neuerdings haben Julius Schmidt und Julius Söll über einen weiteren Fall von Hypsochromie bei der Umwandlung des Phenanthrenchinons in sein Dioxim, die Dioxim-Salze, -Äther und -Ester berichtert. (Diese Berichte **40**, 2454 [1907].)

besteht, die für alle cyclischen und acyclischen Ketone zutrifft, habe ich zurzeit noch nicht geprüft. Ich beabsichtige aber, diese Verhältnisse an einer großen Reihe von Mono- und Polyketonen, an ihren Oximen, Hydrazonen und Semicarbazonen auf spektroskopischem Wege zu studieren.

Der feste Äthylester der Chrysoketoncarbonsäure ist hellgelb. Seine $^1/_{128}$-normale Eisessiglösung absorbiert nur das Violett und einen Teil des Blau. Seine Lösungsfarbe ist also ebenso wie seine Körperfarbe sehr viel heller als die der freien Säure. Die gleich große Farbdifferenz zeigen die $^1/_{256}$-normalen Cumollösungen. Die Säurelösung ist rot, die Esterlösung gelb.

Die festen Alkalisalze der Chrysoketoncarbonsäure, die kein Krystallwasser enthalten, sind orange, also auch wesentlich heller als die feste Säure selbst. Ihre wäßrigen $^1/_{128}$-Normallösungen, die man zur Vermeidung der hydrolytischen Spaltung des Salzes stark alkalisch macht, sind gelb; sie absorbieren nur das Violett und das Blau. Man darf annehmen, daß in ihnen die Salze fast vollkommen dissoziiert sind, daß also die gelbe Farbe zur Hauptsache dem Anion eigen ist. Das Anion ist also in wäßriger Lösung von weit hellerer Nüance als das Molekel der undissoziierten Säure in Eisessiglösung. Aber nicht nur für diese zwei verschiedenen, sondern auch für ein und dasselbe Lösungsmittel besteht diese Farbdifferenz. Sehr verdünnte, orangerote, wäßrig-methyl-alkoholische oder wäßrige Acetonlösungen der Säure zeigen auf Zusatz von Alkalilauge einen sehr deutlichen Farbenumschlag nach grüngelb. Auch die starken, organischen Basen, z. B. Piperidin, wirken in gleicher Weise farbaufhellend.

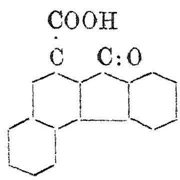
Aus allen bisherigen Beobachtungen geht also deutlich hervor, daß die Chrysoketoncarbonsäure sowohl in festem als auch in gelöstem Zustande tieferfarbig ist als ihr Ester und ihre Alkalisalze. Es liegt also ein Fall vor, bei dem — vom rein strukturchemischen Standpunkte aus — die Substitution des Wasserstoffatoms einer Säure durch ein Alkyl oder durch ein farbloses Metallatom in gleicher Weise hypsochrom wirkt, oder bei dem — im Sinne der Ionentheorie — die elektrolytisch undissoziierte Säure sowohl beim Übergange in den gleichfalls undissoziierten Ester, als auch beim Übergang in ihr Anion eine Farbaufhellung erfährt.

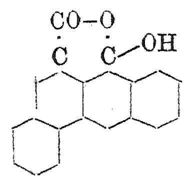
Nach einer jüngst von Hantzsch[1]) aufgestellten Farbtheorie soll nun jeder Farbunterschied zwischen einer Säure und dem zugehörigen Alkylderivat die Ursache einer konstitutiven Veränderung andeuten, und ferner soll auch jede Veränderung der Körperfarbe bei der Bildung

[1]) Diese Berichte **39**, 3080 [1906].

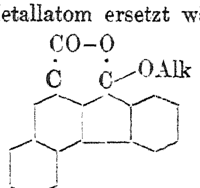
von Salzen (mit farblosen Metallatomen) auf eine intramolekulare Umlagerung zurückzuführen sein. Hiernach müßte also die bordeauxrote Chrysoketoncarbonsäure anders konstituiert sein als der Ester oder das Salz (das Anion).

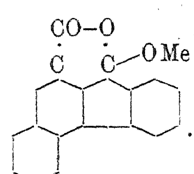
Eine solche Konstitutionsänderung und ein dadurch bedingter Bindungswechsel [1]) kann in dem vorliegenden Falle doch nur zwischen den beiden Trägern der Farbigkeit, dem Carbonyl und dem Carboxyl, gedacht werden. Die einfachste Annahme wäre die einer Umlagerung der γ-Ketonsäure in ein γ-Oxylacton [2]).

V. 

→ VI. 

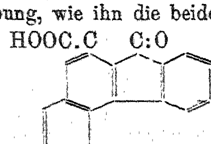
Stellen wir einmal diese beiden Ausdrücke zur Diskussion, so müssen wir nach unsern bisherigen Kenntnissen über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution von Ketonen und Lactonen die erste halbchinoide Formel (V) mit dem starken Chromophor C:O der tieferfarbigen Ketonsäure, beilegen, während die zweite Formel (VI) mit der hypsochrom wirkenden, heterocyklischen Gruppierung [3]) der sauerstoffhaltigen Radikale dem hellfarbigen Ester und den Salzen reserviert bliebe. Wir würden also für diese beiden letzteren Verbindungen die Formeln VIa und VIb haben, in denen das Wasserstoffatom des alkoholischen (oder phenolischen) Hydroxyls durch Alkyl oder ein Metallatom ersetzt wäre.

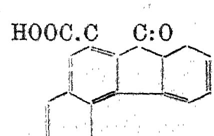
VIa. 

VIb. 

---

[1]) Anmerkung. Einen Bindungswechsel ohne intramolekulare Atomverschiebung, wie ihn die beiden Formeln





andeuten, glaube ich auch in diesem speziellen Falle noch nicht als Ursache der Isomerie und der Farbverschiedenheit zweier Stoffe annehmen zu können.

[2]) Man vergleiche die beiden Formeln der als tautomer geltenden Lävulinsäure und anderer γ-Ketonsäuren.

[3]) Stobbe, Ann. d. Chem. **349**, 357 [1906].

Wenn auch die Formel VIa für den Ester sehr wohl denkbar wäre, so ist eine Lactonformel VIb für die in stark alkalischer Lösung beständigen Salze von vornherein auszuschließen und somit diese Interpretation der Farbänderung zwischen Säure und Salz zu verwerfen.

Man stößt also in diesem speziellen Falle auf Wiedersprüche zwischen den experimentell gefundenen Tatsachen und den zurzeit herrschenden Farbtheorien (Chromophor- und Umlagerungstheorie.) Diese Wiedersprüche zu beseitigen und zu erforschen, ob hier überhaupt Isomerisierungsvorgänge stattfinden, welcher Art sie sein können, ob etwa zwei gesonderte Reihen verschiedenfarbiger Säuren, Ester und Salze existieren — alles dieses festzustellen, soll die Aufgabe weiterer Versuche sein. Das vorliegende Beispiel eignet sich besonders gut für solch ein Studium wegen der großen Farbdifferenzen zwischen Säure, Ester und Salz. Aber auch andere farbige Carbonsäuren sind bekannt, die ebenfalls hellerfarbige Ester und Salze bilden und die daher selbstverständlich auch in dieser Richtung von mir untersucht werden sollen.

Experimentelles.

(Nach Versuchen von Willy Keding und Ferdinand Gollücke).

Darstellung der Allo-Chrysoketoncarbonsäure (Formel V).

10 g 1-Phenylnaphthalin-2.3-dicarbonsäureanhydrid werden im Verlaufe eines Tages unter fortwährendem Rühren in 500 ccm kalte konzentrierte Schwefelsäure eingetragen. Die Lösung färbt sich zuerst gelbgrün, dann dunkelgrün, nach 5 Minuten hellviolett, nach einer Viertelstunde dunkelviolett und schlieslich immer tiefer bis fast schwarz. Man läßt sie zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen und gießt dann auf Eis. Hierbei scheidet sich eine flockige, ziegelrote Masse ab, die nach dem Abfiltrieren und Auswaschen zur Entfernung unverändert gebliebenen Anhydrids in Soda gelöst wird. Die aus der filtrierten gelben Flüssigkeit ausgefällte Säure wird sorgfältig getrocknet und aus sehr viel Benzol oder Cumol umkrystallisiert. Bordeauxrote Nadeln, die bei 285—286° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

0.1514 g Sbst.: 0.4360g CO_2, 0.0525 g H_2O. — 0.1802 g Sbst.: 0.5223 g CO_2, 0.0609 g H_2O.

$C_{18}H_{10}O_3$. Ber. C 78.83, H 3.65.

Gef. » 78.54, 79.05, » 3.88, 3.78.

Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Chloroform (Mol. Erh. für 100 g = 50.)

Lösungsmittel g	Substanz g	Erhöhung °	Mol.-Gew. Gef.	Mol.-Gew. Ber.
28.4	0.2605	0.178	252	272
—	0.4413	0.303	256	—

Die Säure löst sich schwer in fast allen Lösungsmitteln. Gegen Oxydationsmittel ist sie sehr beständig. Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung wirkt bei Zimmertemperatur nicht ein; erst bei höherer Temperatur entsteht eine gelbe, mit viel Harz vermengte Säure. Chromsäureanhydrid in Eisessig oxydiert zu einer weißen Säure, die weder Benzoesäure noch *o*-Benzoylbenzoesäure ist. Die Chrysoketoncarbonsäure addiert kein Brom, wird aber durch Natriumamalgam bei Wasserbadtemperatur zu einer weißen Säure reduziert. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die rote Säure mit violetter Farbe und wird hieraus durch Wasser unverändert ausgefällt. Durch Schwefelsäure (7 % oder 33 % Anhydrid enthaltend) wird sie sulfuriert.

Ihre Monobasizität und ihre Ketonnatur wird durch folgende Angaben bestätigt.

Das Natriumsalz, $C_{18}H_9O_3Na$, entsteht beim Kochen der Säure mit Sodalösung und fällt beim Erkalten in orangeroten krystallwasserfreien Nädelchen von hohem Glanze aus. Es wird aus verdünnter Alkalilauge umkrystallisiert.

0.2488 g Sbst.: 0.0610 g Na_2SO_4.

$C_{18}H_9O_3Na$. Ber. Na 7.77. Gef. Na 7.94.

Das Kaliumsalz wird auf analoge Weise erhalten. Es krystallisiert aus verdünnter Kalilauge oder aus Pottaschelösung in oft 1—2 cm langen, ebenfalls krystallwasserfreien Nadeln von oranger Farbe.

Der Äthylester, $(C_{17}H_9O).COOC_2H_5$, wird dargestellt durch Kochen des Silbersalzes mit überschüssigem Jodäthyl in Benzollösung. Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol), Schmp. 187—188°.

0.1456 g Sbst.: 0.4245 g CO_2, 0.0570 g H_2O.
0.1267 » » 0.3699 » » 0.0531 » »

$C_{20}H_{14}O_3$. Ber. C 79.47, H 4.64,
Gef. » 79.53, 79.62, » 4.38, 4.69.

Phenylhydrazon der Chrysoketoncarbonsäure. 2 g Säure werden in Eisessig suspendiert und mit einem Überschuß von Phenylhydrazin gekocht. Die ursprünglich rote Farbe der Lösung schlägt sehr bald in Gelb um; die ungelöste rote Säure verschwindet allmählich. Beim Erkalten scheidet sich ein gelbes Pulver ab, das aus Eisessig umkrystallisiert wird. Gelbe Nadeln, Schmp. 241°.

0.1124 g Sbst.: 0.3251 g CO_2, 0.0462 g H_2O. — 0.1275 g Sbst.: 8.62 ccm N (17.5°, 743 mm). — 0.2470 g Sbst.: 16.90 ccm N (17.5°, 758 mm).

$C_{24}H_{16}N_2O_2$. Ber. C 79.12, H 4.40, N 7.69.
Gef. » 78.88, » 4.60, » 7.76, 8.01.

Lösungsfarbe und Absorptionsspektrum der Chrysoketoncarbonsäure und ihrer Derivate.

Die Säure, ihr Äthylester und das Phenylhydrazon wurden in $^1/_{128}$-*n*.-essigsaurer, die beiden Salze in $^1/_{128}$-*n*.-wäßriger Lösung untersucht. Diese geringe Konzentration war erforderlich wegen der Schwerlöslichkeit der Stoffe und wegen der Farbintensität ihrer Lösungen.

Alle Lösungen liefern eine fortlaufende Absorptionsbande vom Ultraviolett ausgehend. Die Grenze der Bande ist in Wellenlängen angegeben; λ_1 bedeutet den Beginn der eben sichtbaren Bande, λ den Beginn der totalen Absorption.

	Lösungsmittel	Lösungsfarbe	Grenze der Absorptionsbande	
			λ_1	λ
Säure	Eisessig	dunkelrot	536	540
Ester	»	dunkelgelb	495	501
Phenylhydrazon .	»	hellgelb	481	482
Natriumsalz . .	Wasser	orangegelb	519	521
Kaliumsalz . .	»	»	518	519

477. W. Nover: Bemerkung zu R. Willstätters Mitteilung: „Über Anilinschwarz I".

(Eingegangen am 6. Juli 1907.)

In seiner Arbeit »Über Anilinschwarz I«[1]) erwähnt Willstätter meine Arbeit »Über Emeraldin«[2]) und schreibt: »Die Untersuchung von Nover beschreibt eine Strecke des Weges, den meine vorläufige Mitteilung skizziert hatte.« Hierzu möchte ich nur bemerken, daß ich schon lange vor Erscheinen von Willstätters vorläufigen Mitteilungen[3]) Emeraldin durch gelinde Oxydation des *p*-Amidodiphenylamins in reinem Zustande hergestellt und nachgewiesen hatte, daß das Emeraldin ein Polymerisationsprodukt des Phenylchinondiimids ist. Die obige Behauptung Willstätters weise ich als unrichtig mit Entschiedenheit zurück.

Magdeburg, Juli 1907.

---

[1]) Diese Berichte **40**, 2666 [1907]. [2]) Diese Berichte **40**, 288 [1907].

[3]) Chemiker-Zeitung **30**, 955 [1906]; Ztschr. für angew. Chem. **19**, 1646 [1906]. In dem Autoreferat kommt der Name Emeraldin überhaupt nicht vor, sondern es ist nur von einer Base die Rede, die in ätherischer Lösung violette Farbe zeigt. In dem anderen Referat wird der in Frage kommende Körper sehr unsicher nur als ein emeraldinartiger grüner Farbstoff angesprochen. Willstätter hatte also damals noch nicht gewußt, daß er das richtige Emeraldin in Händen hatte. Aus diesem Grunde konnte ich ihn auch nicht zitieren.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorfer Straße 26.

Sitzung vom 22. Juli 1907.

Vorsitzender: Hr. S. Gabriel, Vizepräsident.

Nachdem das Protokoll der letzten Sitzung genehmigt ist, hält der Vorsitzende die folgende Ansprache:

»Ich habe die traurige Pflicht, der Versammlung einen neuen schweren Verlust mitzuteilen. Wiederum ist eines unserer Ehrenmitglieder dahingeschieden:

SIR WILLIAM HENRY PERKIN

starb am 14. Juli im 70. Lebensjahre auf seinem Landgute bei Harrow. Er gehörte unserer Gesellschaft schon seit 1869 als Mitglied an und war 1884 zum Ehrenmitglied ernannt worden.

Es erübrigt sich, vor einem chemischen Publikum die Bedeutung dieses Mannes des längeren zu erörtern: Jeder Anfänger begegnet, sobald er das Gebiet der organischen Chemie betritt, dem Namen Perkin und lernt in der »Perkinschen Reaktion« jenes überaus fruchtbare synthetische Verfahren kennen, welches nicht allein die wissenschaftliche Chemie bereichert hat, sondern auch von industrieller Bedeutung geworden ist.

Auch auf physikalisch-chemischem Gebiet hat Perkin mit Erfolg gearbeitet. Wir verdanken ihm umfassende Untersuchungen über die Beziehungen zwischen der magnetischen Rotation chemischer Verbindungen und ihrer Konstitution.

Seinen Weltruf erlangte Perkin durch die Entdeckung des ersten technisch verwendbaren Teerfarbstoffs, des Mauveins. Er hat diesen Fund als 18-jähriger Student vor etwa einem halben Jahrhundert gemacht. Als daher vor Jahresfrist in London das 50-jährige Jubiläum der Teerfarbenindustrie gefeiert wurde, gestaltete sich das Fest zu einer Huldigung für Perkin, an der sich zahlreiche wissenschaftliche und industrielle Körperschaften aller Kulturländer beteiligten. Auch

unsere Gesellschaft hat zu dieser Ehrung beigetragen und dem greisen Forscher, der einer der ältesten Schüler und Freunde August Wilhelm v. Hofmanns war, die Hofmann-Medaille zuerkannt und durch eine Abordnung des Vorstandes überreichen lassen.

Wir dürfen hoffen, daß ein Freund und Fachgenosse uns bald ein Lebensbild des Heimgegangenen für die »Berichte« zeichnen wird.«

Die Versammelten erheben sich zur Ehrung des Verstorbenen von ihren Sitzen.

Der Vorsitzende begrüßt die auswärtigen Mitglieder HHrn. Prof. Dr. J. W. Brühl (Heidelberg), Prof. Dr. M. Dennstedt (Hamburg), Dr. G. Romijn (Herzogenbusch), und als Gast Hrn. Assistenten Hassler (Hamburg).

Er teilt sodann mit, daß in Erledigung eines vom »Ausschuß zur Wahrung der gemeinsamen Interessen des Chemikerstandes« am 1. März 1907 gefaßten Beschlusses[1]) betreffend »Vergebung chemisch-analytischer Arbeiten im Wege des Submissionsverfahrens« am 8. Juli d. J. nachstehende Eingabe an die Reichs- und Staatsbehörden gerichtet worden ist:

Ew. Exzellenz

erlaubt sich der unterzeichnete Ausschuß das Nachstehende ehrerbietigst vorzutragen:

In neuerer Zeit haben Verwaltungsbehörden wiederholt die vertrags- und regelmäßige Ausführung chemisch-analytischer Arbeiten für eine bestimmte Zeitdauer im Wege des Submissionsverfahrens verdungen.

Gleich der vertragsmäßigen Bestellung von Ärzten und Rechtsanwälten ist auch die vertragsmäßige Bestellung von chemischen Untersuchungsanstalten und deren Leitern zur regelmäßigen Ausführung der in einem bestimmten Zeitraume zu erledigenden chemisch-analytischen Arbeiten in hohem Grade Vertrauenssache, sie beruht auf einem Vertrauen, welches sich in erster Linie gründet auf die Zuverlässigkeit, auf die praktische Erfahrung und Sachkenntnis auf dem jeweilig in Frage kommenden speziellen Arbeitsgebiete, wie auf das gesamte Geschäftsgebahren der einzelnen Untersuchungsanstalten und ihrer Leiter.

Abgesehen hiervon erweist sich aber auch die Übertragung der Ausführung chemisch-analytischer Arbeiten an den Mindestfordernden schon deshalb als unzweckmäßig, weil die Honorarforderungen der Untersuchungsanstalten nicht nur von ihren verschiedenartigen Betriebsverhältnissen, sondern daneben auch von der Art und dem Umfange der Untersuchungsausführung abhängig sind, welchen die Leiter der einzelnen Anstalten zu einer sachgemäßen Erledigung der erteilten Aufträge nach ihren auf den in

[1]) Diese Berichte 40, 1216 [1907].

Frage stehenden Spezialarbeitsgebieten gesammelten praktischen Erfahrungen für notwendig erachten.

Erfolgt die Übertragung der Arbeiten im Wege der Verdingung, so wird hierdurch diesen wissenschaftlichen Arbeiten gewissermaßen der Charakter handwerksmäßiger Leistungen aufgeprägt, welchen sie weder besitzen, noch auch besitzen sollen.

Der unterzeichnete Ausschuß hält die Beteiligung chemisch-analytischer Untersuchungsanstalten an den eben erörterten Verdingungen nicht mit den Standesinteressen für vereinbar und hat deshalb an die Mitglieder der durch ihn vertretenen Verbände, welchen weitaus die größte Zahl der Leiter staatlicher, kommunaler und selbständiger Untersuchungsanstalten angehört, das Ersuchen gerichtet, in Zukunft die Beteiligung an derartigen Verdingungen abzulehnen, gleichzeitig in seiner Sitzung vom 1. III. dieses Jahres beschlossen, an die behördlichen Zentralstellen die Bitte zu richten, von einer Beibehaltung des Ausschreibungsverfahrens in Zukunft Abstand nehmen und die ihnen unterstellten Verwaltungsbehörden mit entsprechender Anweisung geneigtest versehen zu wollen.

Ew. Exellenz diese Bitte zu einer wohlwollenden Berücksichtigung empfehlend, verharrt in größter Ehrerbietung

Der Ausschuß zur Wahrung der gemeinsamen Interessen des Chemikerstandes.

Verein Deutscher Chemiker.

Freie Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker.

Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands.

Deutsche Chemische Gesellschaft.

Der Vorsitzende des geschäftsführenden Vereins
gez. Prof. Dr. C. Duisberg.

Von dem »Conseil de la Société Chimique de France (Paris)« ist als Dank für die Beteiligung unserer Gesellschaft an der 50-jährigen Jubelfeier [1]) eine silberne Denkmünze eingegangen, welche zur Besichtigung vorgelegt wird.

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Browning, Dr. C., Frankfurt a. M.;
Hüthig, Dr. O., Leipzig-Gohlis;
Teichmann, K., Marburg.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Gönez, Dr. Dionys von, Keszthely (Kom. Zala) Ungarn (durch E. Noelting und H. Schaeffer);
Cederberg, Dr. Hilmar, Göteborg (Schweden) (durch A. Tschirch und H. Thoms);

[1]) Diese Berichte **40**, 2761 [1907].

Beschke, Dr. Erich, Löberstr. 19, Gießen (durch C. Graebe und F. Mayer);
Gruschwitz, Dr. Walter, Roßdörferstr. 78, Darmstadt (durch W. Beckh und O. Wolfes);
Berg, Ing. J. van den, Oude Delft 52, Delft (Holland) (durch G. van Iterson jun. und H. ter Meulen).

Für die Bibliothek ist als Geschenk eingegangen:

1880. Gmelin-Kraut's Handbuch der anorganischen Chemie, herausgegeben von C. Friedheim. 7. Auflage, Lieferung 34 und 35. Heidelberg 1907.

Der Vorsitzende: S. Gabriel.

Der Schriftführer: i. V.: A. Bannow.

Mitteilungen.

478. F. Kunckell und A. Richartz: Über das 1-Chloracetyl-2-chlor-4-aminobenzol und einige Derivate.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Rostock.]
(Eingegangen am 10. Juli 1907.)

Vor kurzer Zeit erschien an dieser Stelle[1]) von dem Ersten von uns eine Mitteilung über die Darstellung des 1-Chloracetyl-2.4-dichlorbenzols. Am Schlusse genannter Abhandlung ist angegeben, daß auch die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf *m*-Chlor- und Bromacetanilid eingehender studiert sei. Wir möchten hier nur über einige derartige Chlorverbindungen berichten, während erst in einiger Zeit die Beschreibung der bromhaltigen Derivate folgen wird.

1-Chloracetyl-2-chlor-4-acetaminobenzol, $C_6H_3(CO.CH_2Cl)(Cl).NH.CO.CH_3$ (1.2.4).

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 5 g trocknes *m*-Chloracetanilid mit 10 g Chloracetylchlorid und 70 g Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade erhitzt. Alsdann wurden 25 g feingepulvertes Aluminiumchlorid in kleinen Portionen zu der angewärmten Flüssigkeit gegeben. Es trat lebhafte Reaktion ein unter stürmischer Entwicklung von Salzsäure. Als die Reaktion

[1]) Diese Berichte 40, 1702 [1907].

etwas träger wurde, mußte auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt werden. Die Flüssigkeit färbte sich braungrün. Nachdem ungefähr 15 Minuten lang erhitzt war, trennte sich die Masse in zwei Schichten. Die untere Schicht war braungrün, die obere farblos. Das Erhitzen muß man ungefähr 3—4 Stunden fortsetzen, um gute Ausbeute zu erzielen. Beim Zersetzen der Aluminiumdoppelverbindung mit salzsäurehaltigem Eiswasser schied sich eine dicke, ölige Masse ab, die, auf Ton gestrichen, teigartig wurde. Läßt man das Rohprodukt längere Zeit unter Wasser, so erhält man eine graue, bröcklige Masse. Die getrocknete graue Substanz wurde erst mit Ligroin ausgekocht und dann in Benzol gelöst. Es ist unbedingt notwendig, um ein reines Produkt in größerer Menge zu erhalten, die Benzollösung eine Stunde mit Tierkohle zu entfärben.

Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Benzol erhält man das reine, bei 146—147° schmelzende Chloraminoketon. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, weniger leicht in Benzol und Chloroform, sehr wenig in Ligroin.

0.1451 g Sbst.: 0.1660 g AgCl.

$C_{10}H_9O_2Cl_2N$. Ber. Cl 28.8. Gef. Cl 28.4.

Zum Konstitutionsbeweise wurden 2 g des Chloracetylacetaminochlorbenzols mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Zu dieser Lösung wurden nach und nach 3 g Permanganat gegeben und zwar so, daß, bevor eine neue Menge des Oxydationsmittels eingetragen wurde, erst Entfärbung eintreten mußte. Nach etwa einer halben Stunde war die Oxydation beendet. Aus dem wäßrigen Filtrat schieden sich nach mehrstündigem Stehen weiße, büschelförmige Nadeln ab. Nimmt man die Oxydation im Beisein von Magnesiumsulfat vor, so vermehrt sich erstens die Ausbeute und zweitens scheidet sich die Säure in Form metallisch glänzender, weißer Blättchen aus, die bei 203° schmelzen. Zweimal aus Wasser umkrystallisiert, bleibt der Schmelzpunkt konstant bei 206—207°. Diese Säure löst sich leicht in Laugen, Alkohol und heißem Wasser, ist dagegen schwer löslich in Benzol und Äther.

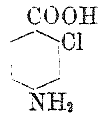
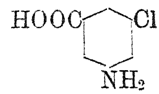
0.1482 g Sbst.: 0.2765 g CO_2, 0.0512 g H_2O.

$C_9H_8O_3NCl$. Ber. C 50.6, H 3.7.
Gef. » 50.9, » 3.8.

Da diese Acetaminochlorbenzoesäure bisher nicht bekannt ist, führten wir sie durch $^1/_4$-stündiges Kochen mit ungefähr 20-prozentiger Salzsäure und Neutralisieren der sauren Lösung mit Ammoniumcarbonat in eine Aminochlorbenzoesäure über. Aus Wasser einige Male umkrystallisiert, gelangten wir zu einer Aminosäure, die bei 213° schmilzt und in gelblichen Nadeln krystallisiert.

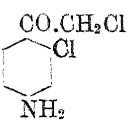
Für uns kamen nur zwei Möglichkeiten in Betracht, entweder mußte der Chloracetylrest in *o*- oder *m*-Stellung zum im Kern befind-

lichen Chloratom getreten sein; denn eine Orthoständigkeit des Chloracetylrestes zur Aminogruppe war vollkommen ausgeschlossen, weil das Chloracetylaminochlorbenzol resp. deren Acetverbindung durch Kochen mit starker Lauge keinen Indigo lieferte. Wir hatten also nur folgende Konstitutionen zu berücksichtigen:

I.  II.  .

Säure I ist die von Tiemann[1]) dargestellte — *p*-Amido-*o*-chlorbenzoesäure — $\left(C_6H_3\begin{array}{ll} COOH & 1 \\ Cl & 2 \\ NH_2 & 4 \end{array}\right)$, für die jener Autor den Schmp. 214.5° angibt, während Säure II von Hübner[2]) erhalten wurde und bei 216° schmilzt.

Durch öfteres Umkrystallisieren, auch aus verschiedenen Lösungsmitteln, war es uns nicht möglich, zu einer höher, als bei 213° schmelzenden Säure zu gelangen. Deshalb diazotierten wir nach Tiemann[1]) unsere Säure mit Äthylnitrit und entfernten auf diesem Wege die Aminogruppe. Wir kamen so zur *o*-Chlorbenzoesäure (Schmp. 137°). Das von uns dargestellte Keton hat demnach folgende Konstitution



und ist mit 1-Chloracetyl-2-chlor-4-aminobenzol zu bezeichnen. Den Grund, der die geringe Differenz der Schmelzpunkte (Tiemann 214.5°, Kunckell, Richartz 213°) herbeiführt, haben wir, trotzdem wir im Besitz einiger Gramme der Säure sind, bis jetzt nicht ermitteln können.

Das

salzsaure 1-Chloracetyl-2-Chlor-4-aminobenzol,
$C_6H_3(CO.CH_2Cl)(Cl).NH_2.HCl$,

bildet sich beim Erhitzen des beschriebenen Acetylaminoderivates mit Salzsäure. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich das Salz in gelben bis gelbroten Nadeln aus. Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 278°.

0.1569 g Sbst.: 0.2790 g AgCl.

$C_8H_8ONCl_3$. Ber. Cl 44.3. Gef. Cl 44.4.

---

[1]) Diese Berichte **24**, 708 [1891]. [2]) Ann. d. Chem. **222**, 90.

Die Base schieden wir aus der salzsauren Lösung mit Ammoniumcarbonat aus: Sie schmilzt bei 95—97° und krystallisirt aus Wasser in filzigen, gelblich-roten Nadeln.

0.0877 g Sbst.: 0.1202 g AgCl.

$C_8H_7ONCl_2$. Ber. Cl 34.4. Gef. Cl 33.9.

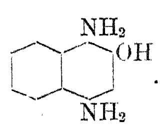
Die Untersuchung wird fortgesetzt und ist auch auf Chlor- resp. Aminophenole mit Erfolg ausgedehnt.

Rostock, den 8. Juli 1907.

479. R. Nietzki und Victor Becker: Zur Kenntnis der Oxazinfarbstoffe.

(Eingegangen am 9. Juli 1907.)

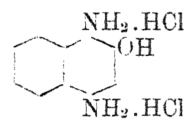
Vor längerer Zeit hat Otto Wolf im hiesigen Laboratorium durch Nitrierung des Diacetyl-1-amino-2-naphthols und nachfolgende Reduktion desselben das 1.4-Diamino-2-naphthol dargestellt. Da Hr. Wolf diese Arbeit aus Gesundheitsrücksichten abbrechen mußte, wurde sie von Hrn. B. Schalk weitergeführt. Schalk untersuchte die von Wolf schon dargestellten Körper und fand in Übereinstimmung mit Ersterem, daß durch Nitrierung des Diacetyl-1-amino-2-naphthols ein Mononitroderivat der letzteren vom Schmp. 200° entsteht; dasselbe läßt sich von Alkali zum 4-Nitro-1-acetamino-2-naphthol vom Schmp. 210° verseifen. Durch Reduktion des 4-Nitro-diacetyl-1-amino-2-naphthols entstand ein Diaminonaphthol, welchem seiner Entstehung nach die folgende Konstitution zukommen dürfte:



Schon Wolf und später auch Schalk hatten beobachtet, daß dieser Körper beim Erhitzen mit essigsaurem Natrium sich intensiv blau färbte. Auf Grund einiger Analysen hat Schalk den Körper als ein Acetylderivat eines Oxazins angesehen. Später hat sich aber herausgestellt, daß das von Schalk untersuchte Produkt nur zum sehr kleinen Teil aus Farbstoff bestand, im übrigen das blau gefärbte unreine Acetylderivat des Diaminonaphthols war. Wir haben in vorliegender Arbeit die früheren Versuche wiederholt und uns vor allem bemüht, den hier entstehenden interessanten Farbstoff in größeren Mengen herzustellen. Zu diesem Zwecke suchten wir zunächst eine ergiebigere

Darstellungsmethode des 1.4-Diamino-2-naphthols zu ermitteln. Es stellte sich heraus, daß das 1-Amino-2-naphthol sich mit Diazoverbindungen, z. B. Diazosulfanilsäure, zu einem Azofarbstoff kuppeln läßt, welcher bei der Reduktion dasselbe Diaminonaphthol liefert. Da die Kupplung hier nur in der *p*-Stellung stattfinden kann, so liefert diese Methode gleichzeitig einen Beweis für die Richtigkeit unserer Annahme, daß dem Diaminonaphthol die 1:4:2-Stellung zukommt. Der Körper ist somit das Hydroxylderivat des *p*-Naphthylendiamins und entspricht in seiner Konstitution dem aus Nitrosodimethyl-*m*-aminophenol dargestellten Diamin, welches nach der Beobachtung von Möhlau ebenfalls leicht in einen Oxazinfarbstoff übergeht.

Das 1.4-Diamino-2-naphthol bildet ein beständiges, zweisäuriges Chlorhydrat von der Formel:



Versucht man, daraus die Base abzuscheiden, so färbt sich diese am Luftsauerstoff schnell braun und scheint chinonimidartige Verbindungen zu bilden. Das getrocknete Chlorhydrat des Diaminonaphthols reizt die Schleimhäute zum Niesen; beim Auflösen in heißem Wasser färbt sich die Lösung blauviolett. Versetzt man die Lösung mit einer nicht zu reichlich bemessenen Menge eines schwachen Alkalis oder zweckmäßiger mit Natriumacetat und erhitzt zum Sieden, so findet die Bildung des schon erwähnten blauen Farbstoffs statt. Für die Darstellung desselben verfährt man folgenderweise: 20 g des Diaminonaphtholchlorhydrats werden in 250 ccm Alkohol suspendiert. Man erhitzt zum Sieden und fügt 20 g krystallisiertes, essigsaures Natrium hinzu und kocht eine halbe Stunde.

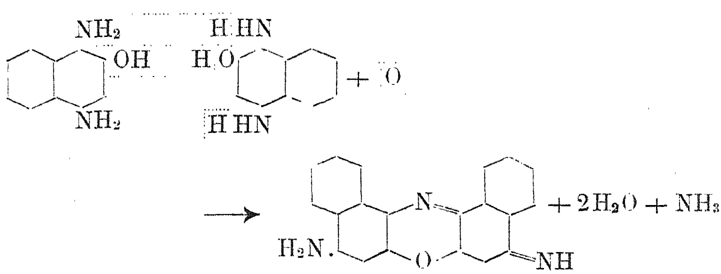
Durchleiten von Luft bei dieser Operation ist förderlich. Der Farbstoff scheidet sich als blaues Pulver aus. Die Untersuchung dieses Farbstoffes wurde durch seine große Schwerlöslichkeit erheblich erschwert. Der Körper löste sich sehr schwer in Alkohol, Eisessig, Glycerin usw. und krystallisierte aus diesen Lösungsmitteln in schönen, grünglänzenden Krystallen, es war aber schwierig, größere Mengen auf diese Weise zu erhalten. Erst durch Krystallisation aus Phenol gelangten wir zum Ziele; von diesem wird er leicht aufgenommen und kann am besten durch vorsichtiges Hinzufügen von Alkohol und etwas Salzsäure in Form des Chlorhydrats abgeschieden werden. Zur Entfernung des Phenols wurde der Körper mit salzsäurehaltigem Alkohol wiederholt ausgekocht und bei 110° getrocknet. Man erhält so das einsäurige Salz, während das zweisäurige durch Trocknen im

Exsiccator dargestellt wurde; bei einer Temperatur von 100° verliert letzteres 1 Molekül Salzsäure.

I. 0.1905 g Sbst.: 0.4825 g CO_2, 0.0742 g H_2O. — II. 0.1575 g Sbst.: 16.7 ccm N (21°, 744 mm). — III. 0.2436 g Sbst.: 0.1008 g AgCl.

$C_{20}H_{14}ON_3Cl$. Ber. C 69.02, H 4.07, N 12.11, Cl 10.20.
Gef. » 69.08, » 4.36, » 12.05, » 10.23.

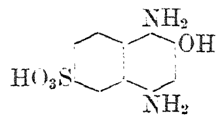
Die Analysen bestätigen die Vermutung, daß der Farbstoff durch Kondensation von 2 Molekülen Diaminonaphthol unter Austritt von 1 Molekül Ammoniak, 1 Molekül Wasser und 2 Wasserstoffatomen entstanden war, wovon die beiden letzteren in ähnlicher Weise wie bei der Entstehung des Toluylenrots unter teilweiser Bildung einer Leukoverbindung und darauffolgender Oxydation an der Luft entfernt wurden. Der Austritt von Ammoniak ließ sich leicht nachweisen. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



Der Körper ist mithin als das einfachste Nilblau der Naphthalinreihe anzusehen und muß als Diaminonaphthoxazon bezeichnet werden. Als Zwischenprodukt dürfte hier eine Chinonimid auftreten, welches wir allerdings nicht isolieren konnten. Der Körper färbt auf tannierte Baumwolle, läßt sich aber wegen seiner Schwerlöslichkeit nur schwierig anfärben, und die Färbung schlägt durch Alkalien leicht nach rot über. Auffallend ist die prachtvolle rote Fluorescenz, welche die Substanz in alkoholischer und Eisessiglösung zeigt. Er läßt sich schwierig zu einer unbeständigen, gelbgefärbten Leukoverbindung reduzieren.

Wendet man für die Darstellung des 1.4-Diamino-2-naphthols die Aminosulfosäure an, welche aus der Schäfferschen Naphtholsulfosäure dargestellt und unter dem Namen Eikonogen als photographischer Entwickler bekannt ist, so läßt sich in analoger Weise eine Disulfosäure dieses Farbstoffes erhalten. Wie schon Witt (diese Berichte **21**, 3475) konstatierte, läßt sich das Eikonogen mit Diazover-

bindungen kuppeln. Durch Reduktion der Azofarbstoffe entsteht eine Diaminonaphtholsulfosäure von folgender Konstitution:



Diese bildet mit Salzsäure ein einbasisches Chlorhydrat, welches ziemlich schwer löslich ist und bei 100° getrocknet wurde.

0.2045 g Sbst.: 0.097 g AgCl.

$C_{20}H_{11}N_2SO_4Cl$. Ber. Cl 12.19. Gef. Cl 11.73.

Beim Erhitzen mit Wasser und schwachen Alkalien entsteht die Diaminonaphthoxazondisulfosäure. Dieser Farbstoff ist schwierig in Wasser löslich und fixiert sich in saurem Bade mit blauer Farbe auf Wolle.

Basel, Universitätslaboratorium.

480. Felix B. Ahrens und August Luther: Über *o*- und *p*-Nitro-*α'*-Methyl-*α*-Stilbazol.

[Mitteilung aus dem landw. technologischen Institut der Universität.]

(Eingegangen am 6. Juli 1907.)

5 g *α,α'*-Lutidin wurden mit 5 g *o*-Nitrobenzaldehyd und wenig frisch geschmolzenem Chlorzink im Bombenrohr 10 Stunden lang auf 180—190° erhitzt. Das Reaktionsprodukt bildete eine schwarzbraune, teerartige Masse. Sie wurde mit verdünnter, heißer Salzsäure ausgespült und der unveränderte Aldehyd mit Dampf abgetrieben. Hierauf wurde der Rückstand mit Kalilauge versetzt und das Lutidin abgetrieben, bis das Destillat nicht mehr alkalisch war. Der Rückstand wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Aus dem Rückstand wurde die Base mit Alkohol ausgekocht, worauf man mit Wasser stark verdünnte. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde der Alkohol durch Kochen entfernt und das salzsaure Salz mehrfach aus heißem Wasser umkrystallisiert. Durch Zersetzen mit Kalilauge wurde die Base abgeschieden und aus verdünntem Alkohol das *o*-Nitro-*α'*-Methyl-*α*-Stilbazol in feinen, hellgeben Nadeln vom Schmp. 55—57° erhalten.

0.1266 g Sbst.: 0.3236 g CO_2, 0.0608 g H_2O.

$C_{14}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 69.94, H 5.04.

Gef. » 69.71, » 5.37.

Die Base ist in Wasser nahezu unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Sie läßt sich im Vakuum unzersetzt destillieren.

Das salzsaure Salz entsteht bei Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf die Base. Aus Wasser krystallisiert es in feinen, seidenglänzenden Nadeln. Es schmilzt bei 235—275° unter Zersetzung.

0.3430 g Sbst.: 0.1790 g AgCl.

$C_{14}H_{12}N_2O_2.HCl$. Ber. Cl 12.81. Gef. Cl 12.90.

Das salpetersaure Salz wurde beim Zersetzen des salzsauren Salzes mit Salpetersäure und Silbernitrat erhalten. Nach dem Abfiltrieren des Chlorsilberniederschlages fiel beim Erkalten der Lösung das salpetersaure Salz in Form von seidenglänzenden, hellgelben Nadeln aus. In warmem Wasser löst es sich leicht. Es schmilzt bei 148—149°.

0.1358 g Sbst.: 0.2734 g CO_2, 0.0554 g H_2O.

$C_{14}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 55.41, H 4.32.
Gef. » 54.91, » 4.56.

Das Pikrat fällt aus alkoholischer Pikrinsäurelösung und alkoholischer Basenlösung bei Zusammenmischen als gelber, flockiger Niederschlag, der sich nicht aus heißem Wasser oder Alkohol umkrystallisieren läßt. Es sintert bei 210° und schmilzt bei 227—228° unter Schwärzung.

0.1099 g Sbst: 0.2048 g CO_2, 0.0350 g H_2O.

$C_{20}H_{15}N_5O_9$. Ber. C 51.17, H 3.22.
Gef. » 50.82, » 3.50.

Das jodwasserstoffsaure Salz wird durch Vermischen alkoholischer Lösungen der Base und Jodwasserstoffsäure erhalten. Aus heißem Wasser setzen sich gelblich gefärbte Blättchen ab. Sein Schmelzpunkt liegt bei 198—199°.

0.2074 g Sbst.: 0.1311 g AgJ.

$C_{14}H_{12}N_2O_2.HJ$. Ber. J 34.37. Gef. J 34.15.

Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf die Base. Aus heißem Wasser krystallisiert es in zu Büscheln vereinigten, gelben, feinen Nadeln. Es sintert bei 210° und schmilzt unter Zersetzung bei 240—241°.

0.2135 g Sbst.: 0.1245 g AgBr.

$C_{14}H_{12}N_2O_2.HBr$. Ber. Br 24.9. Gef. Br 24.82.

Das Quecksilberdoppelsalz fällt auf Zusatz von Sublimatlösung zur Lösung des salzsauren Salzes. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 147—148°.

0.2119 g Sbst.: 0.0896 g HgS.

$C_{14}H_{12}N_2O_2.HCl.HgCl_2$. Ber. Hg 36.54. Gef. Hg 36.44.

Das Golddoppelsalz, aus Goldchloridlösung und salzsaurer Base, schmilzt bei 191—192°.

0.2053 g Sbst.: 0.0696 g Au.

$C_{14}H_{12}N_2O_2.HCl.AuCl_3$. Ber. Au 33.98. Gef. Au 33.9.

Das Platindoppelsalz, aus Platinchlorid und salzsaurer Base, wird aus Wasser in gelben Blättchen gewonnen.

0.1528 g Sbst.: 0.0331 g Pt

$(C_{24}H_{12}N_2O_2.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 21.89. Gef. Pt 21.66.

Das saure schwefelsaure Salz entsteht aus verdünnter Schwefelsäure und der Base. Aus heißem Wasser bildet es schöne, gelbe Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind. Sein Schmelzpunkt liegt bei 130—131°.

0.6373 g Sbst.: 0.4408 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{12}N_2O_2.H_2SO_4$. Ber. H_2SO_4 29.01. Gef. H_2SO_4 29.04.

Das Zinndoppelsalz entsteht aus Zinnchlorürlösung und salzsaurer Base. Aus heißem Wasser krystallisiert es in schwach gelblichen Nadeln, die bei 225—226° schmelzen.

0.1836 g Sbst.: 0.0587 g SnO_2.

$C_{14}H_{12}N_2O_2.HCl.SnCl_2$. Ber. Sn 25.50. Gef. Sn 25.2.

Das Zinkdoppelsalz, aus Zinkchloridlösung und salzsaurer Base, krystallisiert aus heißem Wasser in gelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmp. 195—196°.

0.1457 g Sbst.: 0.085 g ZnO.

$C_{14}H_{12}N_2O_2.HCl.ZnCl_2$. Ber. Zn 15.84. Gef. Zn 15.75.

Das Bariumdoppelsalz entsteht beim Zersetzen des schwefelsauren Salzes mit Bariumchlorid. Lange, gelbe Nadeln, verkohlt bei 238°.

0.2143 g Sbst.: 0.1004 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{12}N_2O_2.HCl.BaCl_2$. Ber. Ba 27.73. Gef. Ba 27.57.

p-Nitro-α'-Methyl-α-Stilbazol. 5 g α,α'-Lutidin und 5 g *p*-Nitrobenzaldehyd wurden mit wenig Chlorzink 10 Stunden auf 180—190° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, das eine braune, bröckliche Masse darstellte, wurde mit heißer, verdünnter Salzsäure ausgespült und mit Wasserdampf der Nitroaldehyd abdestilliert. Dann wurde mit Kalilauge übersättigt, das Lutidin überdestilliert und der Rückstand im Kolben abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen des Rückstandes wurde mit Alkohol ausgekocht. Nach Zusatz von Wasser wurde die alkoholische Lösung eingedampft und dann durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus salzsaurer Lösung das salzsaure Salz in langen Nadeln erhalten. Durch Kalilauge wurde die Base abgeschieden, die aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 131—132° auskrystallisiert.

0.1211 g Sbst.: 0.3114 g CO_2, 0.0572 g H_2O.

$C_{12}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 69.94, H 5.04.

Gef. » 70.13, » 5.28.

Das salzsaure Salz wird als Zwischenprodukt bei der Gewinnung der Base gewonnen; aus saurer Lösung wurde es in langen, gelben Nadeln gewonnen, die bei 221—222° schmolzen.

0.1244 g Sbst.: 0.0639 g AgCl.

$C_{14}H_{12}N_2O_2HCl$. Ber. Cl 12.81. Gef. Cl 12.7.

Das salpetersaure Salz wurde aus der Base und Salpetersäure gemacht und bildet helle Blättchen, die bei 162—163° schmelzen.

0.1271 g Sbst.: 0.2574 g CO_2, 0.0492 g H_2O.

$C_{14}H_{12}N_2O_2.HNO_3$. Ber. C 55.41, H 4.32.
Gef. » 55.23, » 4.33.

Das Platindoppelsalz wurde durch Zufügen von Platinchlorid zu der Lösung des salzsauren Salzes erhalten. Bei 255° zersetzt es sich, ohne zu schmelzen.

0.1678 g Sbst.: 0.0365 g Pt.

$(C_{14}H_{12}N_2O_2)_2 2HCl.PtCl_4$. Ber. Pt 21.89. Gef. Pt 21.75.

Das Golddoppelsalz, aus Goldchlorid und dem salzsauren Salz, ist ein goldgelber, flockiger Niederschlag, der bei 225—226° schmilzt.

0.3054 g Sbst.: 0.1033 g Au.

$C_{14}H_{12}N_2O_2.HCl.AuCl_3$. Ber. Au 33.98. Gef. Au 33.82.

Das Quecksilberdoppelsalz, aus Sublimatlösung und salzsaurer Baselösung, krystallisiert aus Wasser in langen, gelben Nadeln.

0.1853 g Sbst.: 0.6787 g HgS.

$C_{14}H_{12}N_2O_2.HCl.HgCl_2$. Ber. Hg 36.54. Gef. Hg 36.6.

o-Nitro-*α'*-Methyl-*α*-Stilbazol wurde mit Zinn und Salzsäure reduziert, das Zinndoppelsalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt und aus der salzsauren Lösung die Base abgeschieden. Man erhält *o*-Amido-*α'*-Methyl-*α*-Stilbazol; feine, glänzende, gelbe Nadeln vom Schmp. 136—137°.

0.1042 g Sbst.: 0.3118 g CO_2, 0.067 g H_2O.

$C_{14}H_{14}N_2$. Ber. C 81.82, H 6.87.
Gef. » 81.45, » 7.18.

Die Base ist in Wasser nahezu unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Sie zieht aus der Luft Kohlensäure an.

Das Zinndoppelsalz bildet orangefarbene Nadeln. Schmp. 278°.

0.1946 g Sbst.: 0.0883 g SnO_2.

$C_{14}H_{14}N_2(HCl)_2.2SnCl_2$. Ber. Sn 35.9. Gef. Sn 35.77.

Das kohlensaure Salz entsteht an der Luft.

0.1046 g Sbst.: 0.2776 g CO_2, 0.058 g H_2O.

$(C_{14}H_{14}N_2)_2.H_2CO_3$. Ber. C 72.38, H 6.2.
Gef. » 72.14, » 6.2.

Das salzsaure Salz bildet weiße, schwach gelbliche Blättchen. Schmp. 234—235°.

0.1278 g Sbst.: 0.1277 g AgCl.

$C_{14}H_{14}N_2.2HCl$. Ber. Cl 25.02. Gef. Cl 24.71.

Das Quecksilberdoppelsalz bildet orangefarbene Nadeln (aus Wasser). Schmp. 164°.

0.1936 g Sbst.: 0.1088 g HgS.

$C_{14}H_{14}N_2(HCl)_2, 2HgCl_2$. Ber. Hg 48.49. Gef. Hg 48.43.

Platindoppelsalz ist ein flockiger Niederschlag, der sich nicht umkrystallisieren läßt.

0.1328 g Sbst.: 0.042 g Pt.

$C_{14}H_{14}N_2(HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 31.44 Gef. Pt 31.62.

Das diazotierte, salzsaure Salz gibt in einer alkalischen Lösung von β-Naphthol einen Azofarbstoff, der aus Alkohol in roten Blättchen krystallisiert; er färbt Seide und Wolle rot. Schmp. 157—158°.

0.1657 g Sbst.: 0.0352 g K_2SO_4.

$C_{24}H_{18}N_3OK$. Ber. K 9.7. Gef. K 9.54.

p-Amido-α'-Methyl-α-Stilbazol. *p*-Nitro-α'-Methyl-α-Stilbazol wird mit Zinn und Salzsäure reduziert und die Amidobase in gewöhnlicher Weise abgeschieden. Hellbraune Nadeln, die bei 139—140° schmelzen.

0.1224 g Sbst.: 0.3664 g CO_2, 0.0766 g H_2O.

$C_{14}H_{14}N_2$. Ber. C 81.82, H 6.87.

Gef. » 81.64, » 7.00.

Das Zinndoppelsalz bildet braune Nadeln vom Schmp. 188—189°.

0.2336 g Sbst.: 0.1056 g SnO_2.

$C_{14}H_{14}N_2.2HCl.2SnCl_2$. Ber. Sn 35.9. Gef. Sn 35.63.

Das salzsaure Salz bildet gelbbraune Nadeln, die sich bei 265° zersetzen.

0.1734 g Sbst.: 0.1752 g AgCl.

$C_{14}H_{14}N_2.2HCl$. Ber. Cl 25.05. Gef. Cl 24.97.

Das Quecksilberdoppelsalz bildet rotbraune, glänzende Nadeln; schmilzt unter Zersetzung bei 260°.

0.1124 g Sbst.: 0.0634 g HgS.

$C_{14}H_{14}N_2.2HCl.2HgCl_2$. Ber. Hg 48.49. Gef. Hg 48.6.

Das Platinsalz fällt als gelbbrauner Niederschlag.

0.1674 g Sbst.: 0.0524 g Pt.

$C_{14}H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$. Ber. Pt 31.44. Gef. Pt 31.32.

Die Diazoverbindung des salzsauren Salzes gibt in alkalischer Lösung mit β-Naphthol einen dunkelrotbraunen Azofarbstoff. Blätter vom Schmp. 248—249°. Färbt Wolle, Seide, Baumwolle rot.

0.2108 g Sbst.: 0.0376 g Na_2SO_4.

$C_{24}H_{18}N_3ONa$. Ber. Na 5.95. Gef. Na 5.79.

o-Amido-α'-Methyl-α-Stilbazol wird mit der Diazoverbindung der Sulfanilsäure in alkalischer Lösung gekuppelt; es fällt ein gelbbrauner Farbstoff, der aus Alkohol umkrystallisiert werden kann.

0.1518 g Sbst.: 0.0242 g Na_2SO_4.

$C_{20}H_{17}N_4SO_3Na$. Ber. Na 5.52. Gef. Na 5.17.

Der Farbstoff wird mit Zinnchlorür und Salzsäure gespalten; durch Aufnehmen von 4 Wasserstoffen entsteht Sulfanilsäure und

Diamido-α'-Methyl-α-Stilbazol. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert die Base in langen Nadeln vom Schmp. 148—149°.

0.1325 g Sbst.: 0.3614 g CO_2, 0.0811 g H_2O.

$C_{14}H_{15}N_3$. Ber. C 74.60, H 6.71.
Gef. » 74.39, » 6.85.

Das Zinndoppelsalz bildet glänzende, gelbbraune Nadeln. Unter Zersetzung schmelzen sie bei 245—246°.

0.1398 g Sbst.: 0.0697 g SnO_2.

$C_{14}H_{15}N_3.3HCl.3SnCl_2$. Ber. Sn 39.48. Gef. Sn 39.29.

Das salzsaure Salz bildet Nadeln; es schmilzt unter Zersetzung bei 249—250°.

0.1462 g Sbst.: 0.1815 g AgCl.

$C_{14}H_{15}N_3.3HCl$. Ber. Cl 31.79. Gef. Cl 31.47.

Das Quecksilberdoppelsalz bildet gelbe Nadeln. Schmp. 179—180°.

0.1743 g Sbst.: 0.1059 g HgS.

$C_{14}H_{15}N_3.3HCl.3HgCl_2$. Ber. Hg 52.3. Gef. Hg 52.38.

Das Platindoppelsalz ist ein flockiger Niederschlag.

0.1634 g Sbst.: 0.0565 g Pt.

$(C_{14}H_{15}N_3.3HCl)_2.3PtCl_4$. Ber. Pt 34.81. Gef. Pt 34.58.

Die Tetrazoverbindung der Base kuppelt sich in alkalischer Lösung von β-Naphthol zu einem hellroten Farbstoff, der aus Alkohol Blättchen bildet vom Schmp. 180—181°.

0.1314 g Sbst.: 0.0293 g Na_2SO_4.

$C_{34}H_{23}O_2Na_2$. Ber. Na 7.54. Gef. Na 7.23.

Die Tetrazoverbindung gibt mit β-Naphtholdisulfosäure (R-Säure) in Natronlauge einen braunroten Farbstoff, der aus Wasser in Blättchen krystallisiert.

0.2411 g Sbst.: 0.0736 g Na_2SO_4.

$C_{34}H_{23}N_5S_4O_{14}Na_4$. Ber. Na 9.75. Gef. Na 9.9.

Sulfanilsäure wird diazotiert und mit p-Amido-α'-Methyl-α-Stilbazol gekuppelt. Es gibt einen Farbstoff, der aus Alkohol in gelbbraunen Blättchen krystallisiert. Seine Lösung färbt Seide, Wolle und Baumwolle gelb.

0.1355 g Sbst.: 0.0234 g Na_2SO_4.

$C_{20}H_{17}N_4SO_3Na$. Ber. Na 4.52. Gef. Na 4.6.

Die Diazolösung von Sulfanilsäure wurde mit p-Amido-α-Stilbazol gekuppelt und gab einen gelben Farbstoff.

0.1372 g Sbst.: 0.0232 g H_2SO_4.

$C_{19}H_{15}N_4SO_3K$. Ber. K 9.34. Gef. K 9.15.

Der Farbstoff wurde mit Zinnchlorürlösung in Salzsäure reduziert und lieferte Sulfanilsäure und Diamido-α-Stilbazol. Die Base bildet lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 126—127°.

0.1067 g Sbst.: 0.2884 g CO_2, 0.0613 g H_2O.

$C_{13}H_{13}N_3$. Ber. C 73.86, H 6.20.

Gef. » 73.72, » 6.43.

Die Base ist unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol.

Das Zinndoppelsalz bildet lange, rote Nadeln vom Schmp. 240—241°.

0.1642 g Sbst.: 0.0833 g SnO_2.

$C_{13}H_{13}N_3.3HCl.3SnCl_2$. Ber. Sn 40.1. Gef. Sn 39.98.

Das salzsaure Salz gibt gelbrote, glänzende Nadeln.

0.1152 g Sbst.: 0.1526 g AgCl.

$C_{13}H_{13}N_3.3HCl$. Ber. Cl 33.17. Gef. Cl 32.75.

Das Quecksilberdoppelsalz gibt aus Wasser glänzende, rote Nadeln.

0.1074 g Sbst.: 0.0662 g HgS.

$C_{13}H_{13}N_3.3HCl.3HgCl_2$. Ber. Hg 52.96. Gef. Hg 53.11.

481. Otto Fischer und Fritz Römer: Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Safranone.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

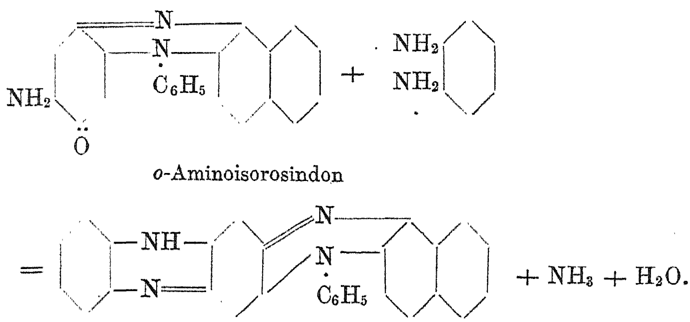
(Eingegangen am 23. Juli 1907.)

Vor einiger Zeit[1]) wurde nachgewiesen, daß der aus Isorosindon und Hydroxylamin in alkalischer Lösung entstehende Körper ein Aminoisorosindon ist. Denn dieser lieferte bei der Säurespaltung ein Oxyisorosindon, das damals als symmetrisch angenommen wurde, weil sein Methyläther mit Naphthosafranolmethyläther identisch zu sein schien. Die beiden Äther lösen sich mit derselben Farbe in konzentrierter Schwefelsäure und in Salzsäure, bilden aus Alkohol feine hochrote Nadeln und zeigten auch wenigstens annähernd denselben Schmelzpunkt.

Jedoch konnte nie durch Umkrystallisieren der Schmp. 308°, der für den Naphthosafranoläther von E. Hepp und O. Fischer festgestellt war, erreicht werden. Die nähere Untersuchung hat dann auch noch andere Unterschiede beider Verbindungen ergeben, so daß die Annahme ihrer Identität nicht mehr aufrecht gehalten werden kann. Namentlich ist das Methoxyisorosindon beträchtlich löslicher in Alkohol, auch etwas rotstichiger als der Naphthosafranolmethyläther, und zeigt

[1]) Diese Berichte 39, 3807 [1906].

auch schwächere Fluorescenz als jener. Nachdem nun inzwischen die HHrn. Kehrmann und Prager[1]) nachgewiesen, daß das Oxy-isorosindon durch Synthese aus Dioxychinon und Phenyl-β-naphthylamin entsteht, war es wahrscheinlich geworden, daß auch der Methyläther desselben eine orthoständige Methoxylgruppe enthält und demnach auch das Aminoisorosindon nicht die symmetrische, sondern die asymmetrische Struktur besitzen muß. Dies wurde nun nachgewiesen einerseits durch eine Synthese des Methoxyisorosindons aus Nitrosoguajacol und Phenyl-β-naphthylamin, andererseits durch die Bildung von Fluorindinen aus Aminoisorosindon und *o*-Diaminen, wobei Ammoniak austritt und dieselben Produkte entstehen, die auch aus Isorosindon und *o*-Diaminen erhältlich sind. Wäre das betreffende Aminoisorosindon symmetrisch konstruiert, so hätte man substituierte Fluorindine erhalten müssen.



o-Aminoisorosindon

Was ferner die Amidierung von anderen Safranonen usw. mit Hydroxylamin anbetrifft, so wurde gefunden, daß Safranol die Reaktion nicht gibt, dagegen leicht die Safranoläther.

Keine Amidierung wurde ferner erhalten beim Rosindon, bei dem aus Guajacol und β-Phenylnaphthylamin entstehenden *o*-Methoxyisorosindon, sowie auch nicht beim *B*-*o*-Methylisorosindon[2]) so daß der Schluß gezogen werden kann, daß Hydroxylamin nur dann amidierend auf die Safranone usw. einwirkt, wenn beide *o*-Stellungen neben dem Chinonsauerstoff frei sind.

Experimentelles.

o-Methoxyisorosindon aus Nitrosoguajacol und β-Phenylnaphthylamin.

4.6 g Nitrosoguajacol, 4.5 g β-Phenylnaphthylamin wurden in 100 g absolutem Alkohol gelöst und kalt mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure

[1]) Diese Berichte **40**, 1234 [1907]. [2]) Diese Berichte **34**, 941 [1901].

versetzt. Nach etwa einstündigem Stehen wurde die rote Lösung mit Äther versetzt, wobei ein orangerotes, krystallinisches Pulver des salzsauren Methoxyisorosindons gefällt wurde (ca. 5 g). Das Salz schied, in verdünntem Alkohol gelöst, auf Zusatz von Ammoniak die Base nach und nach in voluminösen, roten Nadeln ab, die nach mehrfachem Umkrystallisieren gegen 296° schmolzen. Die alkoholische Lösung ist rötlich gelb und fluoresciert feurigrot, jedoch nicht besonders stark. Durch diese Eigenschaften unterscheidet sie sich vom Naphthosafranolmethyläther (s. Einleitung).

0.181 g Sbst.: 0.5214 g CO_2, 0.0783 g H_2O.

$C_{23}H_{16}N_2O_2$. Ber. C 78.4, H 4.5.
Gef. » 78.5, » 4.8.

Daß diese Substanz identisch ist mit der Methylverbindung des Oxyisorosindons[1]), ergibt sich auch daraus, daß sie beim 5—6-stündigem Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure und etwas Essigsäure unter Druck bei 190—200° in Oxyisorosindon und Methylchlorid gespalten wurde. Dabei erhielt man das salzsaure Oxyisoprodukt in den charakteristischen, bläulich schimmernden Prismen.

o-Aminosafranoläthyläther. 4 g Safranoläther, 300 g absoluter Alkohol, 40 ccm 20-prozentige Natronlauge wurden mit 16 g salzsaurem Hydroxylamin in konzentrierter wäßriger Lösung versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Die anfangs schön rote Lösung wird unter lebhafter Gasentwicklung nach und nach braun. Nach etwa halbstündigem Kochen wurden nochmals 12 g Hydroxylaminsalz und 20 ccm Natronlauge zugesetzt und so lange erwärmt (etwa 1 Stunde), bis die Masse gelbbraun geworden war, dann noch heiß 1 l Wasser zugesetzt. Nach dem Erkalten schieden sich bläulich-schimmernde, feine, gekrümmte Nadeln ab, die mit Wasser gut gewaschen wurden. Diese Base löst sich etwas mit gelber Farbe in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Benzol braungelb. Aus der konzentrierten alkoholischen Lösung gewann man die Base in prächtigen braunen Tafeln mit grünem Reflex. Sie schmilzt hoch (ungefähr bei 250°).

0.1763 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.4697 g CO_2, 0.0838 g H_2O. — 0.1452 g Sbst.: 16.7 ccm N (20°, 741 mm).

$C_{20}H_{17}N_3O_2$. Ber. C 72.5, H 5.1, N 12.7.
Gef » 72.6, » 5.3, » 13.06.

Die braungelbe alkoholische Lösung der Base in Alkohol oder Eisessig wird durch Zusatz von viel konzentrierter Salzsäure gelbgrün.

[1]) Diese Berichte **39**, 3810 [1906].

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Base rötlichbraun, beim Verdünnen mit Wasser wird diese Farbe zunächst grün, dann rotgelb.

Der auf dieselbe Weise dargestellte *o*-Amidosafranolmethyläther bildet aus Alkohol schöne braune Blättchen und gleicht der Äthylverbindung täuschend; jedoch ist die Base in Alkohol schwerer löslich, als der Äthyläther.

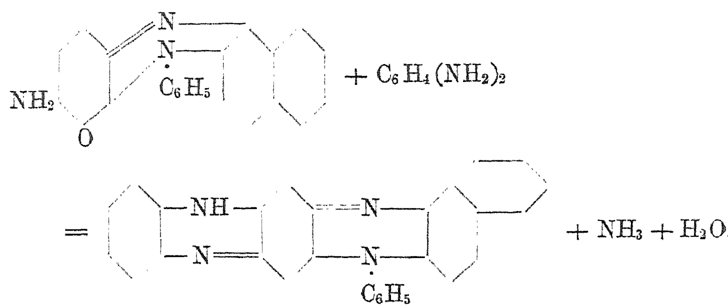
o-Anilidoisorosindon. 2 g *o*-Aminoisorosindon, 2 g salzsaures Anilin und 5 g Anilin wurden im Ölbade nach und nach auf 150° erhitzt und etwa 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die Einwirkung erkennt man leicht daran, daß eine Probe der Schmelze sich in Alkohol rot löst und nach Zusatz von Salzsäure violett wird. Die bronzeglänzende Masse wurde vom Anilin befreit und erstarrte dann auf Zusatz von heißem Alkohol. Man kocht nun mit viel absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Ammoniak aus und erhielt beim Erkalten aus der ziegelroten Lösung feine, bronzefarbige Nadeln. Die Substanz ist sehr schwer in Alkohol löslich, leichter in Benzol. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie blau gelöst, beim Verdünnen mit Wasser nach und nach violett werdend. Der Schmelzpunkt liegt bei 282—284°.

0.1910 g Sbst.: 0.5728 g CO_2, 0.0794 g H_2O. — 0.1891 g Sbst.: 16.8 ccm N (17°, 740 mm).

$C_{28}H_{19}N_3O$. Ber. C 81.4, H 6.6, N 10.17.
Gef. » 81.7, » 4.7, » 10.10.

o-Aminoisorosindon und *o*-Phenylendiamin.

Je 2 g Aminoisorosindon, *o*-Phenylendiamin und salzsaures *o*-Phenylendiamin erhitzte man mit 25 ccm absolutem Alkohol 2—3 Stunden unter Druck auf 140—150°. Die nun blau gewordene Masse enthielt die neue Verbindung in grünlich schimmernden Nadeln als salzsaures Salz meistens abgeschieden. Dieses kochte man mehrere Male mit verdünntem Alkohol und etwas Ammoniak aus, wobei die violette Base zurückblieb. Letztere krystallisierte aus siedendem Pyridin in schönen, goldbronze-glänzenden Blättchen. Die krystallisierte Base ist äußerst schwer löslich in den gewöhnlichen Solvenzien, leichter in heißem Pyridin, Chinolin, Nitrobenzol und siedendem Naphthalin. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich grünblau, beim Verdünnen mit Wasser blau werdend und nach einiger Zeit blaue Flocken des Sulfats abscheidend. In Eisessig ist die Substanz mit reinblauer Farbe ziemlich leicht löslich. Nach ihrem Verhalten gehört die Verbindung in die Klasse der Fluorindine und bildet sich in folgender Weise:



Das bei der Reaktion gebildete Ammoniak konnte leicht nachgewiesen werden.

0.1829 g Sbst.: 0.5444 g CO_2, 0.0801 g H_2O. — 0.1301 g Sbst.: 16 ccm N (19°, 737 mm).

$C_{28}H_{18}N_4$. Ber. C 82.0, H 4.4, N 13.5.
Gef. » 81.2, » 4.9, » 13.6.

Wie bereits bemerkt, entsteht dieses Naphthofluorindin auch aus Isorosindon. 2 g salzsaures Isorosindon, 2 g *o*-Phenylendiamin, 1 g salzsaures *o*-Phenylendiamin wurden mit 30 ccm Alkohol einige Stunden unter Druck auf 150° erhitzt. Der Farbstoff war meist als salzsaures Salz abgeschieden, jedoch war in der grünlichen, alkoholischen Lösung auch etwas Leukoverbindung enthalten, da diese unter Luftzutritt blau wurde. Die Isolierung des Farbstoffs geschah genau so, wie oben geschildert. Salzsaures Salz und Base des Farbstoffs zeigten mit den aus Aminoisorosindon erhaltenen Verbindungen in allen Punkten Identität.

Wie nach den Erfahrungen von O. Fischer und E. Hepp[1]) bei der Fluorindinbildung aus Aposafraninsalzen und *o*-Diaminen zu erwarten, bildet sich dasselbe Naphthofluorindin, und zwar noch leichter auch aus Isorosindulinsalzen und *o*-Phenylendiamin. Man erhitzte 1 Teil Isorosindulinchlorhydrat mit 2 Teilen *o*-Phenylendiamin in konzentrierter alkoholischer Lösung unter Druck mehrere Stunden auf 120—130°. Isolierung wie oben. Die Base wurde auch hierbei aus Pyridin umkrystallisiert und in prächtigen, bronzeglänzenden Blättchen erhalten.

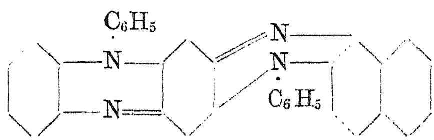
Einwirkung von Phenyl-*o*-phenylendiamin (*o*-Aminodiphenylamin) auf *o*-Aminoisorosindon resp. Isorosindon.

2 g Aminoisorosindon, 4 g salzsaures *o*-Aminodiphenylamin, 1 g *o*-Aminodiphenylamin und 40 ccm absoluter Alkohol wurden 4 Stunden auf 150° unter Druck erhitzt. Die alkoholische Lösung war nun

[1]) Diese Berichte **29**, 367 [1896]; **30**, 2491 [1897].

tief blaugrün geworden, und am Boden der Röhre waren prächtige, stahlblau glänzende Prismen des salzsauren neuen Fluorindins abgeschieden, die mit heißem Alkohol gewaschen wurden. Da dieses Salz äußerst schwer in Alkohol löslich ist, wird es beim Kochen der Lösung mit Ammoniak nur unvollkommen in die Base verwandelt. Zu diesem Zweck ist es daher besser, das salzsaure Salz im feingepulverten Zustande mit 50-proz. Essigsäure unter Zusatz von Natriumacetat zu kochen und die grüne Lösung in heiße Ammoniaklösung einlaufen zu lassen. So wurden grüne, teilweise krystallinische Flocken der Base erhalten, die, aus wenig siedendem Dimethylanilin umkrystallisiert, schöne, dunkelgrüne Prismen bildeten. Die Base ist fast unlöslich in Alkohol, Benzol, Xylol usw., leichter in Pyridin, Chinolin und Dimethylanilin und zwar mit grünlich-brauner Farbe. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie blaugrün aufgenommen.

Dieses grüne Naphthofluorindin färbt in essigsaurer Lösung mit blaustichig grüner Farbe gut an. Diese Färbungen sind verhältnismäßig lichtecht. Dem grünen Produkt dürfte nach seiner Bildung die Formel



zuzuschreiben sein.

0.1551 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.4752 g CO_2, 0.0673 g H_2O. — 0.1404 g Sbst.: 15 ccm N (22°, 740 mm).

$C_{34}H_{22}N_4$. Ber. C 83.9, H 4.5, N 11.6.
Gef. » 83.5, » 4.8, » 11.7.

Daß man dasselbe grüne Fluorindin auch durch Einwirkung von überschüssigem salzsaurem *o*-Aminodiphenylamin auf Isorosindon sowie auf Isorosindulin beim längeren Erhitzen in konzentrierter alkoholischer Lösung auf 150—160° gewinnen kann, sei hier kurz bemerkt.

Endlich ist noch zu erwähnen, daß bei der Einwirkung von *o*-Naphthylendiamin auf Aminoisorosindon, sowie auf Isorosindulin ein Fluorindinderivat entsteht, das ebenfalls grün färbt.

Diese so gewonnenen neuen Naphthofluorindine zeigen nur sehr geringe Fluorescenz in ihren Lösungen, sind aber in konzentrierter Schwefelsäure, sowie in Pyridin oder ähnlichen Lösungsmitteln oft stark dichroitisch. Den Mangel an ausgesprochener Fluorescenz teilen sie mit den von den HHrn. Nietzki und Vollenbruck[1]) gewonnenen Naphthofluorindinen.

[1]) Diese Berichte **37**, 3887 [1904].

482. Hans Th. Bucherer: Über den Mechanismus der Indamin- und Azinsynthese. Bemerkungen zu der Abhandlung R. Willstätters über Anilinschwarz [1]).

[Aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 29. Juni 1907.)

Obwohl seit der Synthese des Perkinschen Violetts die Azine und die nach ihnen aufgefundenen und mit ihnen nahe verwandten Thiazine und Oxazine eine auch durch die späteren großen Erfindungen nicht eingeschränkte technische Bedeutung erlangt haben, so sind doch bisher kaum eingehendere Versuche unternommen worden, die chemischen Vorgänge aufzuklären, die sich bei der Darstellung jener Farbstoffe abspielen. Es dürfte somit an der Zeit sein, das auf dem Gebiete der Azin-, Thiazin- und Oxazin-Farbstoffe Versäumte nachzuholen, nachdem bisher die reinen Konstitutionsfragen den Gegenstand regster Forschertätigkeit gebildet haben.

Durch mehrere Arbeiten Willstätters ist bereits ein Ansatz in der gedachten Richtung gemacht worden. Insbesondere die kürzlich von ihm veröffentlichte Abhandlung über Anilinschwarz scheint mir einen wichtigen Schritt auf diesem Forschungsgebiet darzustellen; und wenn ich gegenüber der von Willstätter für Anilinschwarz aufgestellten Konstitutionsformel lebhafte Bedenken glaube geltend machen zu dürfen, so bleibt doch die Bedeutung seiner schönen Experimentaluntersuchungen auch dann unvermindert, wenn die von mir vertretene Auffassung über den Mechanismus der Farbstoffbildung, die ich im folgenden nur ganz kurz entwickeln und begründen will, zu wesentlichen Änderungen der Willstätterschen Formel für Anilinschwarz Anlaß geben sollte.

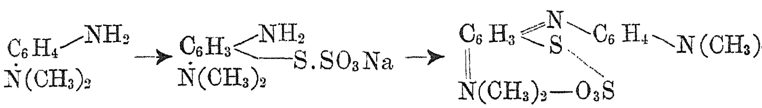
Eingehendere Betrachtungen, zu denen man schon aus didaktischen Gründen geführt wird, lassen unschwer einen gewissen Parallelismus bei den mannigfaltigen Indamin-, Azin-, Thiazin- und Oxazin-

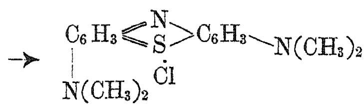
---

[1]) Gemäß brieflicher Verabredung mit Hrn. R. Willstätter habe ich die Erörterung seiner hochinteressanten Mitteilungen über Anilinschwarz verschoben bis nach der ausführlichen Veröffentlichung des auf der Stuttgarter Versammlung vorgetragenen Materials. Nachdem dies nunmehr kürzlich geschehen ist (vergl. Heft 9, S. 2665 ff.), möchte ich gewisse Gesichtspunkte geltend machen, bei deren Berücksichtigung die Willstätterschen Experimentaluntersuchungen vielleicht doch hier und dort andere Schlußfolgerungen einerseits über den Reaktionsverlauf und andererseits über die Konstitution der erhaltenen Produkte, insbesondere des Anilinschwarz, zu ziehen gestatten.

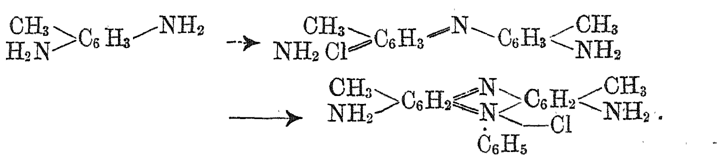
Synthesen erkennen. Sie können alle auf ein gemeinsames Schema bezogen werden. Die Grundlagen dieses Schemas bilden 2 Tatsachen: 1. Die Oxydationsfähigkeit der *o*- und *p*-Diamine, -Aminophenole, -Dioxyverbindungen (sowie der entsprechenden an Stelle von Sauerstoff Schwefel enthaltenden Verbindungen) und 2. die Additionsfähigkeit der Diimine, Monimine, Chinone und der entsprechenden schwefelhaltigen Oxydationsprodukte. Hierzu gesellt sich, als weitere wichtige Eigenschaft, die Fähigkeit der am Stickstoff (oder Sauerstoff oder Schwefel) substituierten Derivate, gewisse Radikale vom Stickstoff (bezw. Sauerstoff oder Schwefel) in den Kern wandern zu lassen.

Daß durch etwa das folgende Schema:





die Synthese des Methylenblaus, oder durch das andere Schema:



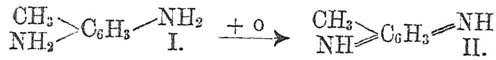
die Synthese des Safranins **nicht erklärt** wird, bedarf keiner weiteren Ausführung; und doch sind diese Schemata das einzige, was in den Lehrbüchern über diese wichtigen Fragen enthalten ist. Es liegt auf der Hand, daß auf solcher Grundlage auch dem Studierenden eine Vorstellung von den Vorgängen bei der Farbstoffdarstellung nicht gegeben werden kann, wenigstens keine den wissenschaftlichen Anforderungen entsprechende Vorstellung, die nicht eine bloße Belastung des Gedächtnisses bildet, ohne ihn in das Wesen der Sache eindringen zu lassen. Trotz des teilweise hypothetischen Charakters der nachstehend von mir gegebenen Deutung glaube ich in keine wesentlichen Widersprüche mit den Tatsachen zu geraten, wenn ich durch konsequente Anwendung des einfachen Schemas:

a) *p*-Diamin (bezw. *o*-Diamin usw.) $\xrightarrow{+O}$ *p*-Diimid und

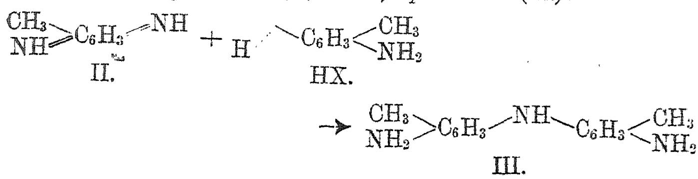
b) *p*-Diimid $\xrightarrow{+HX}$ *p*-Diamin (am Stickstoff durch X substituiert)

der Mannigfaltigkeit der Erscheinungen im Bereich der Indamine, Azine, Thiazine und Oxazine Herr zu werden versuche. Zunächst will ich am Beispiel des Safranins meine Auffassung vom Reaktionsverlauf erläutern:

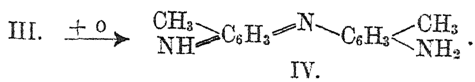
1. *p*-Diamin (I) $\xrightarrow{+O}$ *p*-Diimid (II):



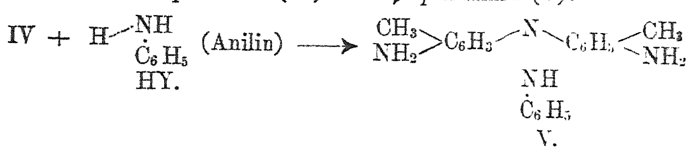
2. *p*-Diimid (II) $\xrightarrow{+HX}$ *p*-Diamin (III):



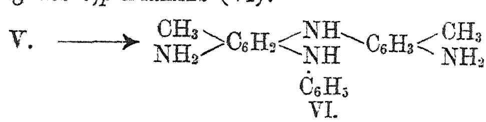
3. *p*-Diamin (III) $\xrightarrow{+O}$ *p*-Diimid (IV):



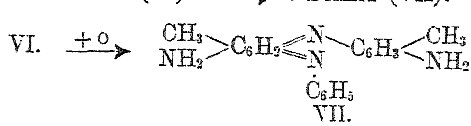
4. *p*-Diimid (IV) $\xrightarrow{+HY}$ *p*-Diamin (V):



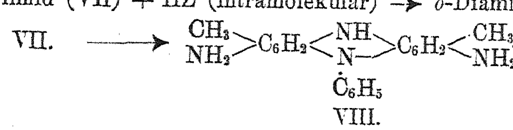
5. Wanderung des Restes Y ($NH.C_6H_5$) vom Stickstoff in den Kern, Bildung des *o,p*-Diamins (VI).



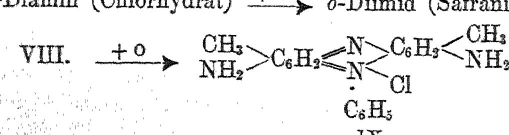
6. *o*-Diamin (VI) $\xrightarrow{+O}$ *o*-Diimid (VII):



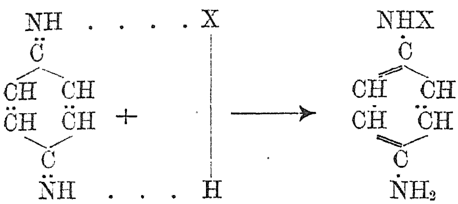
7. *o*-Diimid (VII) + HZ (intramolekular) → *o*-Diamin (VIII):



8. *o*-Diamin (Chlorhydrat) $\xrightarrow{+O}$ *o*-Diimid (Safranin IX).



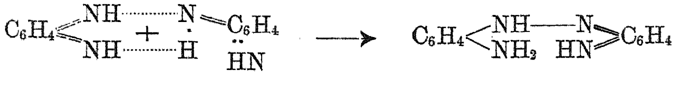
Dieses Schema in seinen einzelnen Phasen näher zu erläutern, verbietet der beschränkte Raum; ich begnüge mich daher mit Andeutungen. Die Phase 2 stellt in gewissem Sinne eine Umkehrung der Phase 1 dar; beide erinnern an die von Thiele aufgestellte Formulierung der Additionsvorgänge beim System >C:Ċ.Ċ:C<, das durch Anlagerung z. B. des Moleküls X_2, unter Verschiebung der Doppelbindung, übergeht in das System >CX.Ċ:Ċ.CX<.



Wie man aus beistehenden Formeln ersieht, entspricht die von mir vertretene Auffassung von der Addition der Moleküle HX, HY und HZ an die entsprechenden Diimide II, IV und VII in weitgehendem Maße dem Thieleschen Formelbild, bietet also zu irgend welchen Bedenken wohl kaum Anlaß.

Bemerkenswert und für die Synthese der Azine von großer praktischer Bedeutung ist die Fähigkeit der primären Amine, in doppelter Weise zu reagieren, nämlich einmal in der Form H.$\overset{\text{II}}{\vdots}$R.$NH_2$, d. h. unter Abspaltung eines Kernwasserstoffs (vergl. Phase 2), das andere Mal in der Form H.$\overset{\text{I}}{\vdots}$NHR, d. h. unter Abspaltung eines Wasserstoffs der Amidogruppe (vergl. Phase 4). Meine Annahme von der intermediären Entstehung der Verbindung V könnte vielleicht auf den ersten Blick bedenklich erscheinen. Wenn man aber berücksichtigt, daß die Umlagerung der (durch einfache Anwendung des auch der Phase 2 zugrunde liegenden Schemas entstehenden) Verbindung V, einer Hydrazoverbindung, in die Verbindung VI, ein *o*-Diamin, nichts weiter ist als die bekannte insbesondere von P. Jacobson studierte *o*-Semidin-Umlagerung, so wird auch diese Phase 4 weniger befremdlich erscheinen.

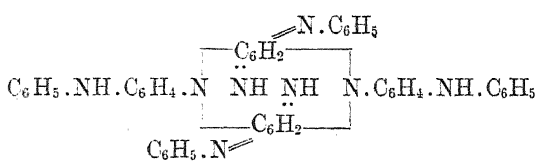
Sie erklärt übrigens in ausgezeichneter Weise die von Willstätter[1]) kürzlich aufgefundene Entstehung von *o*-Azoanilin aus 2 Molekülen *o*-Chinondiimin und von Diaminoazobiphenyl aus dem Oxydationsprodukt des Benzidins, wie am erstgenannten Beispiel leicht zu ersehen ist:



---

[1]) s. R. Willstätter und A. Pfannenstiehl, diese Berichte 38, 2348 [1905], und R. Willstätter und L. Kalb, diese Berichte 39, 3474 [1906].

Letztere Formel ist die des *o*-Azoanilins, chinoid geschrieben, statt wie gewöhnlich $C_6H_4<{}^{N=\!=\!=N}_{NH_2\ H_2N}>C_6H_4$. Der weitere Übergang des chinoiden *o*-Azoanilins in das isomere Dihydrodiamidophenazin entspricht den Phasen 5 und 7 des obigen Schemas, worauf hier nur hingewiesen werden kann. Einen Widerspruch mit bekannten Tatsachen wird man auch darin nicht erblicken können, wenn, gemäß Phase 6, die Oxydation des *o, p*-Diamins VI als nur in der Richtung auf das *o*-Diimid VII verlaufend dargestellt worden ist. Denn selbst wenn man für die gleichzeitige Entstehung des *o*- und *p*-Diimids ein bestimmtes Teilungsverhältnis annehmen wollte, so würde dieses Verhältnis durch den alsbaldigen Übergang des reaktionsfähigen Diimins VII in das *o*-Diamin VIII eine stetige Verschiebung zugunsten des Diimins VII erfahren. Gerade dieser Übergang eines labilen *o*-Diimins mit dem Komplex $C_6H_4\lessgtr{}^{N}_{N}>C_6H_5$ in ein ringförmiges *o*-Diamin mit dem stabilen Komplex $C_6H_4<{}^{NH}_{N}>C_6H_4$ (durch intramolekulare Addition gemäß Phase 7) scheint mir für die Anilinschwarzbildung von ganz besonderer Bedeutung zu sein, und auf die bestimmte Vermutung von der leichten Überführbarkeit derartiger *o*-Diimine in Azine stützten sich die von mir gegen die Willstättersche Anilinschwarzformel erhobenen Bedenken. Mit dieser Formel[1]),



in der sich derartige labile Komplexe, teilweise mit einander verschmolzen, sogar viermal finden, läßt sich das Verhalten des sehr stabilen Anilinschwarz schwerlich in Einklang bringen. Indem ich aus Gründen der Raumersparnis davon absehe, die verschiedenen Möglichkeiten zu prüfen, die gemäß dem von mir entwickelten Reaktionsschema für den Verlauf der Oxydation des *p*-Aminodiphenylamins in Betracht kommen, möchte ich mich mit dem Hinweis auf zwei Punkte begnügen, die mir von besonderer Bedeutung zu sein scheinen: 1. Eine Indaminbildung, wie sie Willstätter neuerdings anzunehmen geneigt ist (vergl. die Formeln I und II für das blaue und rote Imin, a. a. O. S. 2668), besitzt meines Erachtens einen außerordentlich geringen Grad von Wahrscheinlichkeit, nicht allein

[1]) Vergl. Chem.-Ztg. **1906**, 955.

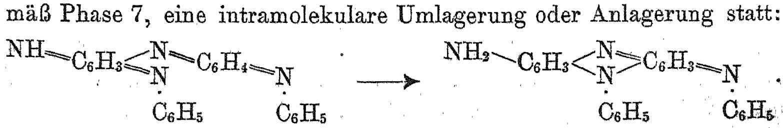
im Hinblick auf die verhältnismäßig große Beständigkeit jener Imine gegen kalte, verdünnte Schwefelsäure, sondern auch weil, wie aus der Betrachtung der Phasen 3, 4 und 5 hervorgeht, das bei der Oxydation eines solchen Diamins (III), welches gleichzeitig ein Diphenylaminderivat ist, entstehende Diimin (IV) mit einem primären Amin (Anilin) nicht unter Indamin- bezw. Leukoindaminbildung, etwa gemäß dem Schema:

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_2N \end{matrix}\!>\!C_6H_3.N:C_6H_3\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ NH \end{matrix} + C_6H_5.NH_2$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} H_3C \\ H_2N \end{matrix}\!>\!C_6H_3.NH.\overset{CH_3}{C_6H_3}.NH.C_6H_4.NH_2,$$

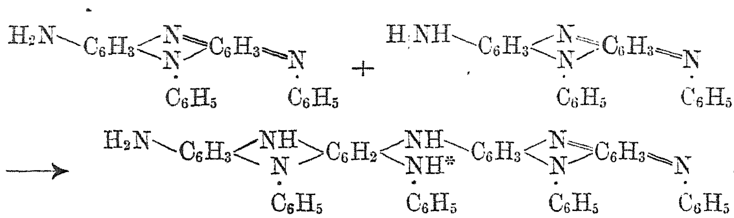
reagiert, sondern über die Zwischenstufe der hypothetischen Hydrazoverbindung (V) hinweg ein *o*,*p*-Diamin (VI), also ein Triamin, bildet. Es scheint offenbar bei der hier zu betrachtenden oxydativen Verknüpfung aromatischer Kerne keine Neigung zur Bildung langer Indaminketten vorhanden zu sein, sondern es streben die einzelnen Komponenten der Entstehung stabiler ringförmiger Gebilde zu; wobei allerdings die Reaktionsbedingungen, vor allem das Medium, eine ausschlaggebende Rolle spielen. 2. Was die von Willstätter in zweiter Linie in Betracht gezogenen Konstitutionsformeln von anilidochinonartigem Typus anlangt, so dürften die Formeln IIIb und IVb auf S. 2669 meines Erachtens deshalb den Vorzug vor IIIa und IVa verdienen, weil wiederum Phase 4 lehrt, daß bei der Addition von HY an das *p*-Diimin IV der Rest Y an den Diphenylamin-Stickstoff und von dort, gemäß Phase 5, in den Kern wandert, während das Wasserstoffatom dem paraständigen Stickstoff zufällt.

Willstätter hat sich über die Mittel, die er behufs Überführung der Imine in Azine angewandt hat, nicht näher geäußert, und ich weiß nicht, ob er nicht selbst beabsichtigt, seine Versuche, diesen Übergang zu erzwingen, fortzusetzen; jedenfalls scheint mir außer allem Zweifel zu stehen, daß dem Anilinschwarz selbst die Konstitution eines Azins zukommt. Denn nur die Annahme des Vorhandenseins ringförmiger Gebilde von der Stabilität der Azine ist imstande, die außerordentlich große Beständigkeit des Anilinschwarz zu erklären. Übrigens liegt es nahe, unter Benutzung eines von Willstätter selbst ausgesprochenen Gedankens, den Übergang des roten (oder blauen) Imins in Schwarz folgendermaßen zu erklären: Zunächst findet, gemäß Phase 7, eine intramolekulare Umlagerung oder Anlagerung statt:



IX. X.

Die Verbindung X besitzt die Doppelnatur eines Imins und eines Amins. Ihre Polymerisierung entspricht den Phasen 2 bezw. 4 und 5, die übrigens vor allem in der Bildung der höheren Induline ihr wohlbekanntes Analogon besitzen:

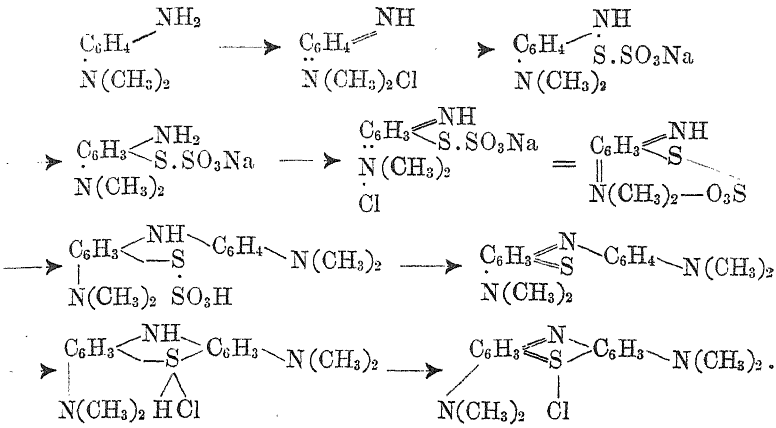


Auf diese Weise erklärt sich leicht der Übergang der Verbindung C_{24} in die Verbindung C_{48}. Dieser Vorgang läßt sich beliebig oft wiederholen unter Entstehung der Verbindungen C_{72}, C_{96} usw. Es wäre das die von Willstätter erwähnte »Anilinschwarzgruppe«. Auch hier findet sich der Übergang chromophorer Gruppen in auxochrome, der nach Willstätters Auffassung mit einer Vertiefung des Farbentons verknüpft sein soll. Mir selbst erscheint diese Regel vom farbenchemischen und physikalischen Standpunkt nicht unanfechtbar, was hier näher darzulegen ich mir versagen muß. Auch dürfte wohl anzunehmen sein, daß durch teilweise Oxydation neue chromophore Gruppen und aus ihnen weiterhin, an den prädisponierten Stellen, (z. B. an der mit * bezeichneten Stelle der obigen Formel), neue Azinringe entstehen.

Da es zunächst nicht in meiner Absicht liegt, mich experimentell mit dem Anilinschwarz selbst zu beschäftigen, nachdem Willstätter neuerdings mit so großem Erfolg dieses Arbeitsgebiet betreten hat, so werde ich mich vornehmlich der Untersuchung der meinem Reaktionsschema (für die Azinbildung) zugrunde liegenden einfacheren Vorgänge zuwenden. Mit solchen Vorversuchen, die vor allem die Umlagerung stickstoffhaltiger Verbindungen betreffen, bin ich mit meinen Mitarbeitern schon seit dem Anfang vorigen Jahres beschäftigt, und ich gedenke demnächst einiges über diesen Gegenstand berichten zu können.

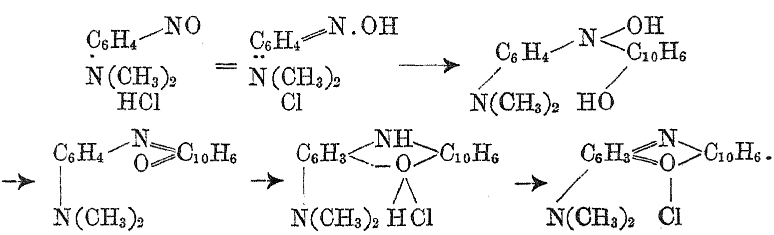
Zum Schluß seien in aller Kürze noch 2 Reaktionsschemata angeführt, die die Bildung von Methylenblau und von Meldolablau erklären sollen bei Anwendung derjenigen Regeln, wie sie eingangs für die Safraninbildung benutzt wurden. Auch ohne nähere Erläuterung wird man den vollkommenen Parallelismus aus dem Vergleich der 3 Schemata zu erkennen vermögen.

1. Methylenblau:



Bei der Methylenblausynthese tritt die Analogie mit der Safraninbildung noch deutlicher zutage, falls man den durch die Phasen Indamin, Indaminthiosulfonsäure, Thiazin gekennzeichneten Weg einschlägt.

2. Meldolablau:



Dresden, den 28. Juni 1907.

---

483. A. Michaelis und G. Linus Linke: Über das Thiophenol-*S*-chlorphosphin und dessen Derivate.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostok.]

(Eingegangen am 17. Juli 1907.)

Von den verschiedenen möglichen Chlorphosphinen und Oxychlorphosphinen sind die *S*-Chlorphosphine (nach der Nomenklatur von Michaelis[1])) R.S.PCl_2 und R.S.$POCl_2$ am wenigsten untersucht, indem nur zwei Derivate des letzteren, das Tri-thiophenol-

[1]) Ann. d. Chem. **293**, 194; **326**, 136.

S-phosphinoxyd, $(C_6H_5.S)_3PO$, und das Tri-thiophenol-*S*-phosphinsulfid, $(C_6H_5.S)_3PS$. bekannt sind. Diese wurden von Schwarze[1]) darzustellen versucht und sind auch von Autenrieth und Hildebrandt[2]) erhalten. Wir haben diese Verbindungen einer genauen Untersuchung unterworfen.

Thiophenol-*S*-chlorphosphin, $C_6H_5.S.PCl_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung vermischt man 30 g Thiophenol (1 Mol.-Gew.) mit 50 g Phosphortrichlorid (etwas mehr als 1 Mol.-Gew.) in einem an einen Rückflußkühler angeschmolzenen Kolben (da alle Dichtungen sehr leicht angegriffen werden), wobei sogleich unter Gelbfärbung und Entwicklung von Salzsäure Reaktion erfolgt. Nachdem die Gasentwicklung nachgelassen hat, erhitzt man den Kolbeninhalt 3 Stunden im Wasserbade und destilliert dann denselben aus einem Fraktionierkolben, bis das Thermometer 130° zeigt, wodurch das überschüssige Phosphortrichlorid fast ganz entfernt wird. Alsdann destilliert man im luftverdünnten Raum bei 10 mm Druck unter Zutritt von trockner Kohlensäure durch die Capillare weiter, bis die Temperatur auf 125° gestiegen ist, wechselt darauf die Vorlage und fängt nun das Thiophenol-*S*-chlorphosphin auf, das zwischen 125° und 140° übergeht. Dasselbe wird durch nochmalige Destillation unter 10 mm Druck ganz rein erhalten.

0.2440 g Sbst.: 0.3070 g CO_2, 6.0695 g H_2O. — 0.3148 g Sbst.: 0.4281 g AgCl. — 0.2705 g Sbst.: 0.1421 g $Mg_2P_2O_7$.

Ber. C 34.12, H 2.37, Cl 33.65, P 14.69.
Gef. » 34.30, » 2.84, » 33.62, » 14.68.

Das Thiophenol-*S*-chlorphosphin bildet eine wasserhelle, beim Aufbewahren gelblich werdende, etwas dickliche Flüssigkeit, welche bei 125° unter 10 mm Druck siedet und das spezifische Gewicht 1.2560 gegen Wasser von 15° besitzt. Es raucht an der Luft und besitzt einen unangenehmen Geruch. Wird das Chlorphosphin in einem offnen Schälchen 24 Stunden der atmosphärischen Luft ausgesetzt, so bildet sich unter Entweichen von Salzsäure eine krystallinische Masse, die aus dem tertiären Thiophenol-*S*-phosphin, $(C_6H_5S)_3P$, und phosphoriger Säure besteht. Wahrscheinlich bildet sich zuerst die *S*-phosphinige Säure, $C_6H_5.S.PO_2H_2$, die aber gleich weiter in das genannte Phosphin und phosphorige Säure zerfällt:

$$C_6H_5.SPCl_2 + 2H_2O = C_6H_5S.PO_2H_2 + 2HCl,$$
$$3C_6H_5.S.PO_2H_2 = (C_6H_5.S)_3P + 2H_3PO_3.$$

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 10, 234.
[2]) Diese Berichte 31, 1014, 2111 [1898].

Bringt man die Verbindung dagegen mit Wasser zusammen, so bildet sich unter lebhafter Erwärmung eine milchige Flüssigkeit, in der Salzsäure, phosphorige Säure und Thiophenol enthalten sind:

$$C_6H_5.SPCl_2 + 3\,H_2O = C_6H_5.SH + H_3PO_3 + 2\,HCl.$$

Es ist dies dadurch bedingt, daß unter diesen Umständen das tertiäre Phosphin $(C_6H_5S)_3P$ in phosphorige Säure und Thiophenol übergeht.

Eine *S*-phosphinige Säure läßt sich also nicht erhalten. Ebenso wenig ließen sich Ester derselben darstellen. Durch absoluten Alkohol wurde das *S*-Chlorphosphin so zersetzt, daß Thiophenol, Triäthyl-*O*-phosphin und Salzsäure entstanden

$$C_6H_5.SPCl_2 + 3\,C_2H_5OH = C_6H_5.SH + P(OC_2H_5)_3 + 2\,HCl,$$

während sich bei Anwendung von Natriumalkoholat das tertiäre *S*- und *O*-Phosphin neben Chlornatrium bildeten:

$$3\,C_6H_5.SPCl_2 + 6\,C_2H_5ONa = (C_6H_5.S)_3P + 2\,(C_2H_5O)_3P + 6\,NaCl.$$

Nach der Analogie des Phenol-*O*-chlorphosphins[1]), $C_6H_5.OPCl_2$, hätte sich erwarten lassen, daß das *S*-Chlorphosphin mit Chlor ein Tetrachlorid bilden würde. Das geschieht jedoch nicht, sondern es entsteht durch die Wirkung des Chlors immer sofort Phenyldisulfid und Phosphortrichlorid:

$$2\,C_6H_5.SPCl_2 + Cl_2 = (C_6H_5)_2S_2 + 2\,PCl_3.$$

Auch ein *S*-Oxychlorphosphin, $C_6H_5S.POCl_2$ ließ sich nicht erhalten und zwar weder durch Einwirkung von chlorsaurem Kalium auf das *S*-Chlorphosphin noch durch Wechselwirkung von Thiophenol und Phosphoroxychlorid. Hierbei fand nicht eine Umsetzung nach der Gleichung:

$$C_6H_5.SH + POCl_3 = C_6H_5.S.POCl_2 + HCl$$

statt, sondern es bildete sich Phosphortrichlorid, Phenyldisulfid, Salzsäure und Phosphorsäure. Wahrscheinlich fand die Einwirkung zunächst entsprechend der Gleichung:

$$2\,C_6H_5SH + POCl_3 = (C_6H_5)_2S_2 + PCl_3 + H_2O$$

statt und es setzte sich dann das Wasser mit dem im Überschuß vorhandenen Phosphoroxychlorid zu Salzsäure und Phosphorsäure um.

Dagegen gelang leicht die Darstellung von

Thiophenol-*S*-sulfochlorphosphin, $C_6H_5.S.PSCl_2$.

Zu diesem Zweck wurden 5 g des *S*-Chlorphosphins mit 0.75 g Schwefel im Einschmelzrohr 5 Stunden auf 120° erhitzt (nicht höher!) und das Reaktionsprodukt im luftverdünnten Raum oder mit Wasserdämpfen destilliert.

0.3854 g Sbst.: 0.7565 g $BaSO_4$.

Ber. S 26.33. Gef. S 26.27.

Das Sulfochlorid bildet eine farblose, dickliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch, siedet bei 168—170° unter 16 mm Druck und

[1]) Anschütz und Emery, Ann. d. Chem. **239**, 310.

wird von Wasser fast gar nicht angegriffen. Die Verbindung bildet sich nicht durch Erhitzen von Thiophenol mit überschüssigem Phosphorsulfochlorid am Rückflußkühler, sondern hierbei entsteht nur Phenyldisulfid und Phosphortrichlorid:

$$2\,C_6H_5.SH + PSCl_3 = (C_6H_5)_2S_2 + PCl_3 + H_2S,$$

während beim Erhitzen der entsprechenden Menge von Thiophenol und Phosphorsulfochlorid im Einschmelzrohr das unten beschriebene tertiäre *S*-Phosphinsulfid gebildet wird.

Tri-thiophenol-*S*-phosphin, $(C_6H_5.S)_3P$.

Diese Verbindung bildet sich immer als Nebenprodukt bei der Darstellung des Thiophenol-*S*-chlorphosphins und ist in dem über 140° unter 10 mm Druck siedenden Anteil des Rohproduktes enthalten. Fast quantitativ entsteht das *S*-Phosphin, indem man 1 Mol.-Gew. Phosphortrichlorid mit 3 Mol.-Gew. Thiophenol oder 2 Mol.-Gew. Thiophenol-*S*-chlorphosphin mit 2 Mol.-Gew. Thiophenol im Ölbad auf 150° am Rückflußkühler erhitzt. Die beim Erkalten erstarrende Masse wird auf porösem Ton abgepreßt und der Rückstand aus Äther oder Alkohol umkrystallisiert.

0.3104 g Sbst.: 0.6886 g CO_2, 0.1240 g H_2O. — 0.2240 g Sbst.: 0.3354 g $BaSO_4$. — 0.2815 g Sbst.: 0.0840 g $Mg_2P_2O_7$.

Ber. C 60.36, H 4.19, S 26.81, P 8.66.
Gef. » 60.40, » 4.05, » 26.56, » 8.31.

Das tertiäre Thiophenol-*S*-phosphin, $(C_6H_5S)_3P$, krystallisiert aus Äther in kurzen monoklinen Säulen[1]) mit scharf ausgeprägten Flächen und Winkeln, aus Alkohol in weißen, spießigen Krystallen mit unentwickelten Kanten und Flächen ohne Erkennbarkeit des Systems. Es schmilzt bei 76—77° und löst sich leicht in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig und ist unlöslich in Wasser und verdünnter Essigsäure. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure wird es rasch zersetzt, indem Thiophenol und phosphorige Säure entstehen. Kochendes Wasser und siedender Alkohol greifen das Phosphin weniger leicht an, erhitzt man es aber mit diesen Substanzen im Einschmelzrohr einige Stunden auf 180°, so wird es ebenfalls vollständig in Thiophenol und phosphorige Säure übergeführt:

$$(C_6H_5S)_3P + 3\,H_2O = 3\,C_6H_5.SH + H_3PO_3.$$

[1]) Über die Winkel der Krystalle ist näheres angegeben in der Dissertation des Hrn. Linus Linke: Über die Einwirkung von Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid auf Thiophenol. Rostock 1902.

Das Thiophenol-*S*-phosphin hat zu den Elementen der Sauerstoffgruppe große Affinität, so daß es sich leicht in ein Oxyd, Sulfid und Selenid überführen läßt. Die Halogene dagegen werden nicht addiert, sondern spalten dasselbe, indem Halogenverbindungen des Phosphors und Phenyldisulfid entstehen.

$$2\,(C_6H_5.S)_3\,P + 3\,Cl_2 = 3\,(C_6H_5)_2\,S_2 + 2\,PCl_3.$$

Ebenso ist es bis jetzt nicht gelungen, analog dem Triphenol-*O*-phosphin ein Jodmethylat zu erhalten; es bildeten sich vielmehr auch hier Spaltungsprodukte, indem die Einwirkung gemäß der Gleichung verlief:

$$(C_6H_5.S)_3\,P + 3\,CH_3J = 3\,C_6H_5.SCH_3 + PJ_3.$$

Tri-thiophenol-*S*-phosphinoxyd, $(C_6H_5.S)_3PO$.

Man erhält diese Verbindung am besten aus dem Phosphin, indem man es fein gepulvert in 30-prozentiger Wasserstoffsuperoxyd (Merck) einträgt und das Ganze erwärmt. Es tritt dann eine lebhafte Reaktion ein, die mit einem plötzlichen Erstarren des vorher geschmolzenen Phosphins endigt. Die vom Wasser getrennte Masse wird dann auf porösem Ton abgepreßt und aus Äther umkrystallisiert. Man kann die Oxydation des Phosphins auch in Eisessiglösung mit Kaliumpermanganat ausführen, doch geht sie dann nicht so glatt von statten, indem neben dem Phosphinoxyd auch immer etwas Phenyldisulfid und Phosphorsäure gebildet werden.

0.3150 g Sbst.: 0.6656 g CO_2, 0.1170 g H_2O. — 0.2622 g Sbst.: 0.0753 g $Mg_2P_2O_7$.

Ber. C 57.75, H 4.01, P 8.28.
Gef. » 57.62, » 4.12, » 8.27.

Das Trithiophenol-*S*-phosphinoxyd oder der Phenolester der Trithiophosphorsäure bildet prachtvolle, durchsichtige, stark lichtbrechende Krystalle des monoklinen Systems und schmilzt bei 115°. Es löst sich leicht in Äther, etwas schwerer in Alkohol, nicht in Wasser. Durch Kochen mit Wasser wird das Phosphinoxyd in Thiophenol und Phosphorsäure gespalten.

Die früher von Schwarze durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Thiophenol erhaltene Verbindung, die er als Triphenyltrithiophosphat bezeichnet, bestand wahrscheinlich aus fast reinem Phenyldisulfid, da er den Schmelzpunkt zu 72° angibt und meinen Beobachtungen zufolge, wie schon oben angegeben, in der Tat so nur Phenyldisulfid entsteht. Dagegen wird das Phosphinoxyd leicht erhalten, indem man zu 3 Mol.-Gew. in Äther suspendiertem Thiophenolnatrium 1 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid hinzufügt und einige Zeit am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Aus dem ätherischen

Filtrat krystallisiert die reine Verbindung. Autenrieth und Hildebrandt erhielten dieselbe durch Schütteln einer alkalischen Lösung von Thiophenol mit Phosphoroxychlorid.

Tri-thiophenol-*S*-phosphinsulfid, $(C_6H_5.S)_3PS$.

Zur Darstellung dieses Körpers ist es nur nötig, die der Formel entsprechenden Mengen des tertiären Phosphins und Schwefels in etwas Schwefelkohlenstoff zu lösen und diese Lösung 6 Stunden im Einschmelzrohr auf 120° zu erhitzen. Der beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibende Rückstand wird einige Male aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

0.2580 g Sbst.: 0.6094 g $BaSO_4$.

Ber. S 32.82. Gef. S 32.86.

Das Sulfid bildet meist blättrige Krystalle und schmilzt bei 86°. Es entsteht auch durch Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf in Äther oder Benzol suspendiertes Thiophenolnatrium oder durch Erhitzen von Phosphorsulfochlorid mit Thiophenol im Einschmelzrohr auf 120—180°.

In ähnlicher Weise wurde es früher von Schwarze erhalten, während es Autenrieth und Hildebrandt durch Schütteln einer alkalischen Thiophenollösung mit dem Sulfochlorid gewannen.

Tri-thiophenol-*S*-phosphinselenid, $(C_6H_5.S)_3PSe$.

Diese Verbindung wird ganz ähnlich wie die vorhergehende aus dem Komponenten erhalten. Man verreibt 1 Teil Selen mit 3 Teilen des Thiophenol-*S*-phosphins in einer Porzellanschale innigst und erhitzt die mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff befeuchtete Masse 12 Stunden auf 200°. Der Versuch ergab, daß die Gegenwart des Schwefelkohlenstoffs die Vereinigung begünstigt, während ohne Zusatz desselben leicht Selen in rotbraunen Flocken ausgeschieden wurde. Der Rohrinhalt wurde mit Äther ausgezogen, das Filtrat verdunstet und der Rückstand nochmals aus Äther umkrystallisiert.

Zur Selenbestimmung wurde die Substanz durch Erhitzen mit Salpetersäure im Einschmelzrohr zerstört und aus dem Rohrinhalt das Selen nach der Methode von Michaelis abgeschieden.

0.4288 g Sbst.: 0.0688 g Se.

Ber. Se 18.08. Gef. Se 17.19.

Das Thiophenol-*S*-phosphinselenid krystallisiert in schönen, meßbaren, hellgelben, monoklinen Tafeln, schmilzt bei 95° und ist ohne Zersetzung in wasserfreiem Äther oder Schwefelkohlenstoff löslich. Wasserhaltige Lösungsmittel verändern die Verbindung. An der Luft färbt sie sich rotbraun.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Thiophenol je nach den Versuchsbedingungen entweder ein primäres Chlorphosphin oder ein tertiäres *S*-Phosphin entsteht, während ein sekundäres Chlorphosphin nicht isoliert werden konnte. Das tertiäre *S*-Phosphin verhielt sich in mancher Beziehung ganz wie ein gewöhnliches oder *C*-Phosphin, z. B. wie Triphenylphosphin, $(C_6H_5)_3P$, indem es sich ganz wie dieses leicht in ein Oxyd, Sulfid oder Selenid überführen ließ.

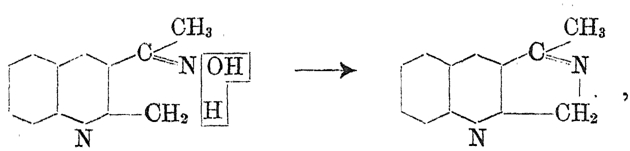
---

484. O. Stark: Über 3-Amido-2-methylchinolin.

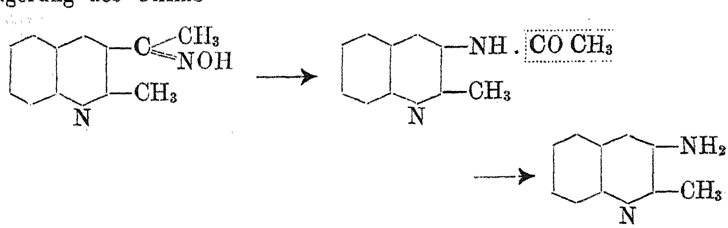
[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 12. Juli 1907.)

Bei Versuchen, aus dem Oxim des 2-Methyl-3-acetylchinolins durch Wasserabspaltung ein Methyl-chinolinpseudoindol zu erhalten,



hatte ich das Oxim auch mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt und, da bei gewöhnlicher Temperatur eine Einwirkung überhaupt nicht eintrat, auf 180° erhitzt. Hierbei erhielt ich einen Körper, der sich durch eine auffallend schöne Fluorescenz seiner sauren Lösungen auszeichnete. Der Körper, den ich anfänglich für das gewünschte Indol hielt, hat sich bei genauer Untersuchung als das 2-Methyl-3-amidochinolin erwiesen, entstanden durch Beckmannsche Umlagerung des Oxims



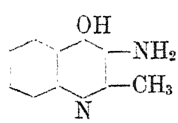
und Abspaltung des Acetylrestes. Diesen Reaktionsverlauf habe ich nun bewiesen. Es gelang mir, die Beckmannsche Umlagerung auch auf andere Weise zu bewerkstelligen und das ursprüngliche Umlagerungsprodukt, die Acetylverbindung, zu isolieren. Letztere war nun

identisch mit dem Acetylderivat, das ich erhielt, als ich den durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure erhaltenen Körper acetylierte.

Das Amidochinaldin ist eine sehr leicht in großen meßbaren Krystallen krystallisierende Verbindung vom Schmp. 159—160°. Es siedet unter geringer Zersetzung bei 278° unter 758 mm Druck, völlig unzersetzt und farblos bei 198° unter 16 mm Druck. Untersucht wurden das salzsaure Salz, das platinchlorwasserstoffsaure Salz und ein Pikrat. lauter gut krystallisierende Verbindungen. Eine Oxydation mit Kaliumpermanganat lieferte Acetylanthranilsäure, Ammoniak und Kohlensäure.

Zweifel über die Natur des Körpers schienen nicht mehr möglich. Allein das von mir erhaltene Amidochinaldin findet sich in der Literatur von Conrad und Limpach und Eckhardt[1]) als ein gegen 270° siedendes Öl beschrieben, das, obwohl durch Wasserdampfdestillation zu reinigen, nicht zur Krystallisation zu bringen ist. Der von mir erhaltene Körper zeichnet sich aber auch in ganz unreinem Zustand durch seine große Krystallisationsfähigkeit aus, ist auch mit Wasserdämpfen so gut wie nicht flüchtig.

Conrad und Limpach und Eckhardt wollen das Amidochinaldin durch Reduktion von Oxyamidochinaldin,



,

mit Jodwasserstoff erhalten haben.

Da nun die Autoren für Oxyamidochinaldin die von mir beim Amidochinaldin beobachtete Fluorescenzerscheinung beschreiben, so gelangte ich zur Überzeugung, daß die genannten Forscher sich nur in betreff des durch Reduktion mit Jodwasserstoff erhaltenen Körpers geirrt haben müßten, von dem ihnen nur ein platinchlorwasserstoffsaures Salz zur Analyse zur Verfügung stand. Ich entschloß mich daher dazu, ihre Arbeit nachzuprüfen. Der von Eckhardt als Amidochinaldin angesehene Körper hat sich hierbei als α-Chinaldin erwiesen. Es sind also beim Behandeln mit Jodwasserstoff Hydroxyl- und Amidogruppe gleichzeitig eliminiert worden — ein immerhin seltener Fall, daß eine Amidogruppe so leicht abspaltbar ist, ohne daß Nitrogruppen vorhanden sind.

Ich stelle meine Ergebnisse bei der Nachprüfung der Conrad und Limpachschen Arbeit an das Ende dieser Abhandlung. Obwohl ich die Angaben genannter Autoren bis auf die Reduktion größten-

[1]) Diese Berichte **20**, 950 [1887]; **21**, 1980 [1888].

teils bestätigen kann, haben sich in ihrer Beschreibung — wohl der Kürze halber — Lücken gezeigt, die ein Nacharbeiten sehr erschwert haben.

Experimenteller Teil.

2-Methyl-3-acetylchinolin.

Das 2-Methyl-3-acetylchinolin ist von Eliasberg und Friedländer[1]) erhalten worden, indem dieselben wäßrige Lösungen von *o*-Amidobenzaldehyd und Acetylaceton unter Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge in der Kälte auf einander einwirken ließen. Diese Darstellungsmethode leidet an zwei Mißständen. Erstens ist der *o*-Amidobenzaldehyd in der Kälte in Wasser ziemlich schwer löslich. Eine einigermaßen konzentrierte Lösung ist also nur durch Auflösen in der Wärme erhältlich, wobei dann leicht ein kleiner Teil des Aldehyds verharzt, wie ich beim Umkrystallisieren des Aldehyds zu beobachten Gelegenheit hatte. Zweitens muß man mit dem Zusatz des Alkalis sehr vorsichtig sein, weil, wie Friedländer und Eliasberg selbst angeben, bei Zugabe von zuviel Alkali sich nicht der gut krystallisierende Körper, sondern ölige Gemische abscheiden, aus denen von dem gewünschten Körper nur wenig und nur schwer etwas zu isolieren ist. Ich änderte daher die Darstellungsmethode von Eliasberg und Friedländer in folgender Weise ab, die mir mit Sicherheit mühelos 90—92 % Ausbeute lieferte:

4.4 g *o*-Amidobenzaldehyd, in 40 ccm absolutem Alkohol gelöst, wurden mit 4 g Acetylaceton unter Zusatz von 6—8 Tropfen Piperidin 5 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, wobei die ursprünglich gelbe Farbe der Lösung allmählich in rot überging. Das Reaktionsgemisch wurde in 1½ l Eiswasser gegossen. Die milchig getrübte Lösung erstarrte beim Reiben nach kurzer Zeit zu einem Brei äußerst feiner Nadeln. Abgesaugt und lufttrocken zeigten dieselben den Schmp. 57—58°, der durch Entwässern im Vakuumexsiccator auf 78—79° stieg, 2° höher als Eliasberg und Frieländer angeben. Das Produkt war sofort analysenrein.

0.1391 g Sbst.: 0.3956 g CO_2, 0.0790 g H_2O. — 0.2393 g Sbst.: 0.6789 g CO_2, 0.1362 g H_2O. — 0.1537 g Sbst.: 10.1 ccm N (18°, 778.5 mm).

$C_{12}H_{11}NO$.	Ber.	C 77.79,	H 5.98,	N 7.94.
	Gef.	» 77.56, 77.37,	» 6.35, 6.36,	» 7.73.

Will man den Körper umkrystallisieren, was bei den durch Eindampfen der Mutterlauge noch erhaltenen Krystallen nötig ist, so verfährt man am zweckmäßigsten auf dieselbe Weise, indem man in wenig Alkohol löst und in Eiswasser gießt. Erhalten aus obiger Darstellung 7.9 g. Ausbeute 91 %.

Oxim. 5 g Methylacetylchinolin wurden in 50 ccm Alkohol gelöst, mit 2 g Hydroxylaminchlorhydrat 3 Stunden im Sieden erhalten. Die Lösung wurde in 1 l Eiswasser gegossen und mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, worauf sich das Oxim sofort krystallinisch

[1]) Diese Berichte **25**, 1756 [1892].

abschied. Aus absolutem Äther umkrystallisiert, wird das Oxim in weißen, ziemlich dicken Nadeln erhalten, vom Schmp. 146°. Mit $1^1/_2$ Molekeln Krystallwasser und dem Schmp. 118—120° kann es erhalten werden, wenn man die konzentrierte, alkoholische Lösung in viel Wasser von 0° gießt. Beim Liegen an der Luft verliert es dieses Krystallwasser bereits langsam und geht in die wasserfreie Modifikation vom Schmp. 146° über.

0.1447 g wasserfreie Sbst. (Schmp. 146°): 16.8 ccm N (15°, 773.3 mm):
$C_{12}H_{12}N_2O$. Ber. N 13.98. Gef. N 13.78.

0.1668 g wasserhaltige Sbst. (Schmp. 118—120°): 0.4078 g CO_2, 0.1053 g H_2O. — 0.1753 g wasserhaltige Sbst. (Schmp. 118—120°): 0.4261 g CO_2, 0.1046 g H_2O.

$C_{11}H_{12}N_2O + 1^1/_2 H_2O$. Ber. C 66.42, H 6.60.
Gef. » 66.67, 66.27, » 7.06, 6.67.

Semicarbazon. Die Lösung von 3 g Methylacetylchinolin in 30 ccm Alkohol wurde mit 2 g Semicarbazidchlorhydrat, in möglichst wenig Wasser gelöst, in der Kälte versetzt. Es schied sich sofort ein dicker Brei des Chlorhydrats des Methylacetylchinolinsemicarbazons ab. Mit etwas Natronlauge wurde nun eben alkalisch gemacht, der Krystallbrei sofort abgesaugt und zur Entfernung des anhaftenden Kochsalzes mit wenig Wasser gewaschen. Aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, wurde das Semicarbazon in kleinen, weißen Nadeln vom Schmp. 208° erhalten.

0.1063 g Sbst.: 0.2510 g CO_2, 0.0550 g H_2O. — 0.1394 g Sbst.: 0.3294 g CO_2, 0.0726 g H_2O.

$C_{13}H_{14}N_4O$. Ber. C 64.41, H 5.81.
Gef. » 64.39, 64.44, » 5.78, 5.82.

2-Methyl-3-amidochinolin.

10 g Oxim vom Schmp. 146° wurden in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen in 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure (spez. Gewicht 1.84) gelöst. Die schwach gelbe Lösung wurde im Ölbade langsam auf 170—180° erhitzt und diese Temperatur 3 Stunden innegehalten. Die Lösung färbte sich allmählich dunkel rotbraun. Im Steigrohr machten sich geringe Mengen schwefliger Säure bemerkbar. Das Reaktionsgemisch wurde nun in 1 l Eiswasser gegossen, worin es sich mit prachtvoll gelb-violetter Fluorescenz löste. Nach dem Alkalischmachen mit Soda schied sich eine bräunliche, krümelige Masse ab, die abgesaugt wurde, aber nur etwa $^1/_6$ des entstandenen Körpers ausmachte. Der Rest blieb in Lösung, die nach dem Alkalischmachen braungelb gefärbt war und nicht mehr fluorescierte. Der Versuch, den Körper auszuäthern, wurde aufgegeben, da von Äther nur Spuren aufgenommen wurden. Es wurde daher auf dem Wasserbade eingeengt, nachdem ich mich überzeugt hatte, daß der gebildete Körper mit Wasserdämpfen nicht flüchtig war. Nach dem Einengen auf die Hälfte schieden sich weitere Mengen des Körpers diesmal krystallinisch ab. Ich ließ auf 33° abkühlen (Maximallöslichkeit von Natriumsulfat) saugte ab und wusch mit kaltem Wasser etwas anhaftendes

Natriumsulfat heraus. Das Filtrat wurde weiter eingedampft, bis abermalige Krystallausscheidung eintrat, und wieder wie oben verfahren. Von nun an war die Ausscheidung von Natriumsulfat so reichlich, daß nichts anderes übrig blieb, als unter Umrühren zur Trockne zu verdampfen. Der Rückstand wurde fein gepulvert, mit Alkohol extrahiert. Nach Abdunsten desselben schied sich der Körper in gelben Nädelchen ab, die ebenso wie die zuerst erhaltenen Portionen, nach Reinigung in alkoholischer Lösung mit Tierkohle, aus absolutem Äther umkrystallisiert wurden.

Schwach gelb gefärbte, lange, dicke Nadeln. Schmp. 159—160°. Aus niedrig siedendem Ligroin können prachtvoll goldglänzende Nadeln erhalten werden, die aber Ligroin einschließen, das nur schwer zu entfernen ist. Das Amidochinaldin ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, schwerer in Äther, heißem Ligroin und siedendem Wasser, kaum löslich in kaltem Wasser.

0.1291 g Sbst.: 0.3609 g CO_2, 0.0785 g H_2O. — 0.1476 g Sbst.: 0.4092 g CO_2, 0.0900 g H_2O. — 0.1764 g Sbst.: 0.4927 g CO_2, 0.1100 g H_2O. — 0.2628 g Sbst.: 40.0 ccm N (15°, 758.6 mm). — 0.1928 g Sbst.: 29.4 ccm N (13°, 751.2 mm).

$C_{10}H_{10}N_2$. Ber. C 75.93, H 6.33, N 17.72,
Gef. » 76.24, 75.60, 76.17, » 6.80, 6.82, 6.81, » 17.73, 17.74.

Salzsaures Salz. Das salzsaure Salz ließ sich, da es äußerst zerfließlich ist, durch Einengen einer salzsauren Lösung oder Ausfällen mit Alkohol nicht darstellen. Es konnte aber erhalten werden durch Einleiten trockner Salzsäure in eine kalt gesättigte Lösung der Base in absolutem Äther. Es schied sich hierbei als weißer, flockiger, aber krystallinischer Niederschlag ab. Im Kaliexsiccator getrocknet, stellt es ein gelb-weißes Krystallpulver dar. Nachdem ein Versuch ergeben hatte, daß eine Beeinträchtigung der Farbe durch die eigene Fluorescenz bei der Titration mit Phenolphthalein als Indicator nicht eintrat, wurde der Salzsäuregehalt titrimetrisch ermittelt.

0.1264 g Sbst. in $^1/_2$ l Wasser gelöst verbrauchten 11.2 ccm $^n/_{10}$-NaOH
0.3666 » » » » » » 32.4 » »
0.1726 » » » » » » 15.1 » »

$C_{10}H_{10}N_2 . 2HCl$. Ber. HCl 31.60. Gef. HCl 31.80, 32.22, 31.90.

Platinchlorwasserstoffsaures Salz, $(C_{10}H_{10}N_2)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$. 1.2 g Base wurden unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure in 50 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wurde auf 100° erwärmt, mit überschüssiger Platinchlorwasserstoffsäure versetzt und langsam abkühlen gelassen, wobei sich das Salz in prächtig goldglänzenden Nädelchen abschied. Erhalten 1.3 g. Das Salz verfärbt sich stark bei 220—230° und zersetzt sich, höher erhitzt, ohne zu schmelzen.

0.0991 g Sbst. verloren bei 120°: 0.0042 g H_2O. — 0.0949 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.0254 g Pt. — 0.1970 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.0530 g Pt.

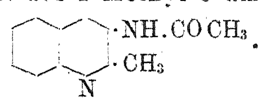
$(C_{10}H_{10}N_2)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Ber. H_2O 4.8. Gef. H_2O 4.4.
$(C_{10}H_{10}N_2)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 26.85. Gef. Pt 26.75, 26.90.

Pikrinsaures Salz, $(C_{10}H_{10}N_2)(C_6H_3N_3O_7)$. Das pikrinsaure Salz wird leicht erhalten, wenn man die schwach essigsaure Lösung der Base in der Wärme mit einer kalt gesättigten, wäßrigen Pikrinsäurelösung im Überschuß versetzt. Es scheidet sich schon in der Hitze das Salz in goldgelben, glänzenden Nädelchen ab, die sich aus siedendem Wasser leicht umkrystallisieren lassen. Das Salz hat keinen Schmelzpunkt. Zersetzungspunkt gegen 235°.

0.2170 g Sbst.: 0.3930 g CO_2, 0.0680 g H_2O. — 0.1736 g Sbst.: 0.3140 g CO_2, 0.0542 g H_2O. — 0.1868 g Sbst.: 30 ccm N (20°, 762.9 mm).

$(C_{10}H_{10}N_2)(C_6H_3N_3O_7)$. Ber. C 49.61, H 3.35, N 18.08.
Gef. » 49.39, 49.38, » 3.50, 3.47, » 18.37.

Acetylderivat des 2-Methyl-3-amidochinolins.



2 g 2-Methyl-3-amidochinolin, in 20 g Eisessig gelöst, wurden mit 3.5 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden in gelindem Sieden erhalten. Hierauf wurde die Lösung in viel Eiswasser gegossen, mit Ammoniak alkalisch gemacht und ausgeäthert. Aus dem getrockneten Ätherauszug krystallisierte das 2-Methyl-3-acetylamidochinolin nach dem Einengen in dicken Warzen, büschelförmig gruppierter Nadeln aus.

Schmp. 164°, der durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Äther nicht mehr stieg.

0.0825 g Sbst.: 0.2170 g CO_2, 0.0473 g H_2O. — 0.0971 g Sbst.: 0.2560 g CO_2, 0.0538 g H_2O.

$C_{12}H_{12}N_2O$. Ber. C 72.00, H 6.00.
Gef. » 71.68, 71.84, » 6.48, 6.19.

Charakteristisch für das Acetylderivat ist, daß seine sauren Lösungen nicht fluorescieren, die Fluorescenz aber auftritt, sobald Spuren hydrolytisch zerlegt sind, ein Vorgang, der beim Stehen der wäßrigen Lösung von selbst stattfindet.

Beckmannsche Umlagerung des 2-Methyl-3-acetylchinolin-Oxims durch Phosphorpentachlorid.

Versuche, das Oxim in ätherischer oder Benzollösung durch Phosphorpentachlorid oder in Eisessig und Essigsäureanhydridlösung durch trockne Salzsäure umzulagern, waren vergeblich. Jedoch gelang eine teilweise Umlagerung durch Phosphorpentachlorid in einer Lösung von Phosphoroxychlorid.

3.8 g Oxim wurden in 50 g Phosphoroxychlorid in der Wärme gelöst und mit 4 g Phosphorpentachlorid versetzt, etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde das Phosphoroxychlorid im Vakuum auf dem Wasserbade abdestilliert und der halb feste, halb ölige Rückstand mit

Eiswasser und Eisstücken behandelt. Nachdem mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht war, schied sich aus der so erhaltenen Lösung ein halbfester Körper aus. Ohne abzufiltrieren wurde rasch mehrmals ausgeäthert und die Ätherauszüge, zwecks Entfernung unveränderten Oxims, mit sehr verdünnter Natronlauge geschüttelt.

Aus den Ätherauszügen krystallisierte, nach dem Trocknen und Einengen, das 2-Methyl-3-acetylamidochinolin in den oben beschriebenen charakteristischen Warzen aus. Schmp. 164°. Erhalten wurden 1.8 g. Aus den ausgeätherten, alkalischen Lösungen konnten nach Sättigung mit Kohlensäure durch abermaliges Ausäthern 1.2 g unverändertes Oxim zurückgewonnen werden.

Oxydation des 2-Methyl-3-amidochinolins.

Zu einer Lösung von 2 g Amidochinaldin in 500 ccm Wasser wurden allmählich 6 g Kaliumpermanganat gegeben. Die Entfärbung trat schon in der Kälte ein; gegen Schluß wurde auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Während des ganzen Verlaufes der Oxydation war ein eigentümlicher Geruch nach Acetamid wahrnehmbar. Beim Erwärmen konnte im Kolbenhals Ammoniak nachgewiesen werden. Nach dem Abfiltrieren des Braunsteins wurde zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit siedendem Alkohol extrahiert. Das Alkoholextrakt wurde von kohlensaurem Kalium abfiltriert, nach Abdunsten des Alkohols in Wasser gelöst und schwach angesäuert.

Es schied sich ein schmutziggelber Niederschlag ab, der nach Entfärbung durch Tierkohle aus siedendem Wasser in weißen, glänzenden Krystallblättchen erhalten wurde. Schmp. 185°. Es lag die von Doebner und Miller (diese Berichte **15**, 3077 [1882]) als Oxydationsprodukt des 2-Methylchinolins nachgewiesene Acetylanthranilsäure vor.

0.1248 g Sbst.: 0.2738 g CO_2, 0.0640 g H_2O.

$C_9H_9NO_3$. Ber. C 60.33, H 5.03.

Gef. » 59.97, » 5.73.

2-Methyl-3-amido-4-oxychinolin und seine Reduktion durch Jodwasserstoff[1]).

a) 2-Methyl-4-oxychinolin: Der als Ausgangsmaterial dienende β-Phenylamidocrotonsäuremethylester wurde aus Anilin und Acetessigsäuremethylester in quantitativer Ausbeute erhalten. Durch rasches und nur minutenlanges Erhitzen auf 240° wird hieraus das 2-Methyl-4-oxychinolin mit 40—42 % Ausbeute gewonnen. Von wesentlichem Einfluß auf die Ausbeute ist, wie Conrad und Lim-

---

[1]) Conrad und Limpach und Eckhardt, diese Berichte **21**, 1980 [1888]; ibid. **20**, 950 [1887] und vorhergehend.

pach richtig bemerken, die Zeitdauer der Erhitzung. Mit Sicherheit erzielt man eine gute Ausbeute bei folgendem Verfahren:

100 g β-Phenylamidocrotonsäuremethylester wurden in einer tubulierten, 2 l fassenden Retorte mit eingesenktem Thermometer rasch auf 240° erhitzt. Bei etwa 190° beginnt die Reaktion, die sich bei weiterem Erhitzen rasch steigert. Bei 240—245° wurde die Flamme weggezogen, bis die sich selbst unterhaltende Reaktion nachgelassen und die Temperatur unter 240° gefallen war. Es wurde nun mit Erhitzen und Unterbrechen der Erhitzung so lange fortgefahren, bis bei erneutem Steigern der Temperatur auf 242° nach Wegnahme der Flamme sich die Reaktion nicht mehr einige Zeit von selbst unterhielt. Aus dem hinterbleibenden zähen Harz wurde das 2-Methyl-4-oxychinolin nach Conrad und Limpach oder auch nach Knorr[1]) isoliert. Ausbeute und Schmelzpunkt 231°, wasserfrei, waren dieselben.

Bemerkt sei noch, daß das 2-Methyl-4-oxychinolin in wäßriger Lösung einen charakteristischen Umwandlungspunkt besitzt. Aus Wasser umkrystallisiert, krystallisiert es nämlich, wie schon Conrad und Limpach angegeben, mit 2 Molekülen Krystallwasser. Erhitzt man nun eine bei 60—65° gesättigte Lösung des krystallwasserhaltigen Körpers zum Sieden, so scheidet sich eine beträchtliche Menge des krystallwasserfreien 2-Methyl-4-oxychinolins aus, da letzteres offenbar viel schwerer löslich ist.

b) 2-Methyl-3-nitro-4-oxychinolin: Zu der Darstellung des 2-Methyl-3-nitro-4-oxychinolins von Conrad und Limpach habe ich nur das eine zu bemerken, daß das aus Eisessig umkrystallisierte Produkt zwar keinen Schmelzpunkt, wohl aber einen Zersetzungspunkt hat, der je nach der Erhitzungsgeschwindigkeit bei 280—285° liegt.

c) 2-Methyl-3-amido-4-oxychinolin: Die Reduktion des 2-Methyl-3-nitro-4-oxychinolins wurde nach Conrad und Limpach durch Zinn in salzsaurer Lösung bewerkstelligt. Conrad und Limpach isolieren das entstandene salzsaure Salz des 2-Methyl-3-amido-4-oxychinolins, indem sie die Lösung nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff bis zur Krystallisation eindampfen. Wenn man das Eindampfen ohne Vorsichtsmaßregeln vornimmt, wird man mit einer minimalen Ausbeute zu rechnen haben. Schon nach kurzer Zeit färbt sich die Lösung dunkel und wird, ehe sie noch auf ein Drittel eingeengt ist, unter Ausscheidung kohliger Produkte undurchsichtig schwarz. Conrad und Limpach geben selbst an, daß sich das salzsaure Salz beim Erhitzen auf 100° zersetzt. Von 30 g Nitrokörper erhielt ich auf diese Weise nur 4 g salzsaures Salz, alles übrige war Zersetzungsprodukt. Eine befriedigende Ausbeute erhielt ich, als ich die salzsaure Lösung, nachdem die Säure durch Natronlauge stark abgestumpft war, im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur einengte. So gelang es, aus 30 g Nitrokörper 21 g salzsaures Salz zu erhalten; obwohl auch bei diesem Verfahren nicht unbeträchtliche Zersetzung eintrat. Das salzsaure Salz ließ sich

[1]) Knorr, diese Berichte **20**, 1398 [1887].

durch Reinigen mit Tierkohle und Umkrystallisieren aus heißem Wasser leicht rein weiß erhalten. Aus der Lösung des reinen, salzsauren Salzes wurde das 2-Methyl-3-amido-4-oxychinolin durch Soda oder Ammoniak gefällt und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Seine Eigenschaften finden sich bei Conrad und Limpach, mit meinen Beobachtungen übereinstimmend, beschrieben.

Der angegebene Zersetzungspunkt 255° schwankt je nach der Dauer des Erhitzens zwischen 253° und 257°.

d) Reduktion des 2-Methyl-3-amido-4-oxychinolins mit Jodwasserstoff: Je 2 g 2-Methyl-3-amido-4-oxychinolin wurden mit 40 ccm Eisessig, der mit Jodwasserstoff bis zu starkem Rauchen gesättigt war, in Röhren eingeschlossen und 3 Stunden auf 195° erhitzt. Nach dem Erkalten bestand der Röhreninhalt aus einer dunklen Eisessiglösung, in der reichliche Mengen büschelförmig gruppierter Nadeln verteilt waren. Dieselben wurden abgesaugt und erwiesen sich als jodwasserstoffsaures Salz des 2-Methyl-3-amido-4-oxychinolins. Ihre Menge betrug annähernd 2 g. Die Reduktion war also anscheinend nur in verschwindendem Maße eingetreten. Ich unterwarf die Eisessiglösung trotzdem der Weiterverarbeitung nach Conrad und Limpach. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, mit schwefliger Säure entjodet und die so erhaltene trübe Lösung der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das klare Wasserdampfdestillat roch in der Tat nach Chinaldin. Beim Ausäthern blieben jedoch nur Spuren eines alkalisch reagierenden Öles zurück, die zur Untersuchung nicht ausreichten. Es war klar, daß entweder die Jodwasserstofflösung nicht stark genug gewesen, oder die Erhitzungszeit zu kurz bemessen gewesen war. Ich wiederholte daher den Versuch, nachdem ich den Eisessig bei 0° mit Jodwasserstoff gesättigt hatte, bis er nichts mehr aufnahm und verdoppelte die Erhitzungszeit. Jetzt schied sich beim Erkalten nichts mehr aus und beim Behandeln der Lösung in geschilderter Weise wurden reichliche Mengen des nach Chinaldin riechenden Öles erhalten. Durch Wasserdampfdestillation gereinigt, mit Äther ausgeschüttelt und der Destillation unterworfen, siedete es ziemlich konstant bei 246—248° bei 754 mm (Siedepunkt des Chinaldins 246—248°). Conrad und Limpach und Eckhardt geben an »gegen 270°«. Die Analyse ergab, daß Chinaldin vorlag, womit auch der Schmelzpunkt des platinchlorwasserstoffsauren Salzes 226° übereinstimmt.

0.1322 g Sbst.: 10.8 ccm N (20°, 779.5 mm).

$C_{10}H_9N$. Ber. N 9.79. Gef. N 9.56.

$C_{10}H_{10}N_2$ würde 17.72 % N verlangen.

485. O. Stark: Bemerkungen zu der Fluorescenzerscheinung des 2-Methyl-3-amidochinolins und 2-Methyl-3-amido-4-oxychinolins. Verwendbarkeit des Methyl-3-amidochinolins als Indicator.

(Eingegangen am 12. Juli 1907.)

Auf einen Zusammenhang zwischen Fluorescenz und Dissoziation deutet bekanntermaßen der Umstand hin, daß die Fluorescenz in verdünnten Lösungen stärker auftritt, als in konzentrierten. In folgenden Beobachtungen sehe ich eine weitere Stütze hierfür.

Absolut reine wäßrige Lösungen von 2-Methyl-3-amidochinolin und 2-Methyl-3-amido-4-oxychinolin fluorescieren auch in jedem Grade von Verdünnung nicht. Die freien Körper sind so gut wie garnicht dissoziiert. Das 2-Methyl-3-amido-chinolin fluoresciert nur in saurer Lösung und zwar je stärker, je verdünnter man die Lösung wählt: Es bildet nur mit Säuren dissozierte Salze. — Das 2-Methyl-3-amido-4-oxychinolin dagegen, fluoresciert in saurer und alkalischer Lösung, da es mit Säuren und Alkalien dissoziierende Salze zu bilden vermag. Eine säure- und alkalifreie Lösung dieser Substanz ist auch durch öfteres Umkrystallisieren nicht zu erhalten, da offenbar schon das durch Kochen aus dem Glase gelöste Alkali genügt, um die Fluorescenz hervorzurufen. Wohl aber läßt sich eine solche Lösung gewinnen, wenn man das 2-Methyl-3-amido-4-oxychinolin unter Anwendung eines Tropfenfängeraufsatzes der Destillation mit Wasserdämpfen unterwirft. Das 2-Methyl-3-amido-4-oxychinolin ist hierbei nur verschwindend flüchtig und man erhält so als Destillat eine äußerst verdünnte Lösung, die nicht fluoresciert.

Spuren von Säure oder Alkali hinzugegeben, rufen aber hierin sofort die Fluorescenz wieder hervor. Läßt man diese Lösung in einer verschlossenen Flasche einige Zeit stehen, so genügt das Alkali des Glases, um diese Erscheinung von selbst eintreten zu lassen.

Die Beobachtung, daß das 2-Methyl-3-amidochinolin nur in saurer Lösung fluoresciert, hat mich nun veranlaßt, seine Verwendbarkeit als Indicator zu prüfen. Ich habe damit vorzügliche Resultate erzielt, namentlich bei der Titration von Ammoniak, als Ersatz von Methylorange, dessen Umschlag vielen schwer erkenntlich ist. Ich verwandte auf etwa $^1/_2$ l zu titrierender Flüssigkeit 10 Tropfen einer Lösung von 0.5 g 2-Methyl-3-amidochinolin in 10 ccm Alkohol. Bei der Titration wurde stets die freie oder überschüssige Säure titriert und nicht umgekehrt. Sobald die blaue Fluorescenz, die namentlich beim Umschwenken prächtig sichtbar ist, verschwindet, ist der Neutralisationspunkt erreicht. Dies kann durch einen Tropfen $^n/_{10}$-Alkali erreicht werden.

486. Wilhelm Meister: Über die Konstitution der Methazonsäure [1]).

(Eingegangen am 4. Juli 1907.)

Die im hiesigen, damals unter Viktor Meyers Leitung stehenden Laboratorium 1876 von Friese entdeckte Methazonsäure entsteht durch Einwirkung von Ätzalkalien auf Nitromethan. — Von verschiedenen Forschern wurden bisher folgende Tatsachen festgestellt:

Aus dem von Friese [2]) gewonnenen Natriumsalz erhielt Lecco [3]) die sehr zersetzliche freie Säure, die ihrer Formel $C_2H_4N_2O_3$ gemäß als Anhydrisierungsprodukt zweier Molekel Nitromethan erscheint:

$$2CH_3.NO_2 = H_2O + C_2H_4N_2O_3.$$

Kimich [4]) bestätigte durch die Analyse der mit Diazoniumlösungen aus dem Natriumsalz dargestellten Azophenyl- und der Azotolylverbindung die Formel $C_2H_4N_2O_3$ für die einfache Säure. Seine Bemühungen zur Konstitutionsaufklärung blieben ohne Erfolg, ebenso später diejenigen von O. W. Schultze [5]). — Erst W. R. Dunstan und Goulding [6]) gelang es, wichtige, wenn auch nicht abschließende Tatsachen festzustellen: Sie fanden, daß die Methazonsäure bei der Hydrolyse zerfällt in CO_2, HCN, NH_2OH [7]), (HNO_3, NH_3), (HCOOH), bei der Oxydation unter vollständiger Zertrümmerung der Molekel in CO_2, HCN und HNO_3, bei der Reduktion in HCOOH, NH_3 (keine Spur $C_2H_5.NH_2$ oder $CH_3.NH_2$) und Harz.

Sie stellten (in Analogie zur Isoxazolbildung im Falle der Alkalibehandlung von Nitroäthan bezw. Nitropropan) die Formel

$$\begin{array}{c} H_2C-NH \\ HO.N:C-O \\ O \end{array}$$

auf, der Scholl [8]) (ohne sich jedoch experimentell mit der Säure beschäftigt zu haben) ein neues Symbol,

$$CH_2:N(O).CH:N(O)OH,$$

gegenüberstellte, das den Zerfall in »monocarbonidische« Spaltstücke besser zu erklären schien, indes — wie sich aus dem Folgenden er-

---

[1]) Vergl. Dissert. Zürich 1905. [2]) Diese Berichte **9**, 394 [1876].

[3]) Diese Berichte **9**, 705 [1876]. [4]) Diese Berichte **10**, 140 [1877].

[5]) Diese Berichte **29**, 2288 [1896].

[6]) Journ. Chem. Soc. Trans. **1900**, 1262.

[7]) Hydroxylamin dürfte jedoch nur im Falle der Säurezersetzung wirklich nachgewiesen worden sein. Vergl. S. 3438, Anm. [1]).

[8]) Diese Berichte **34**, 862 [1901].

geben wird — die tatsächlichen Verhältnisse noch weniger zum Ausdruck bringt.

Als neue Tatsachen ergaben sich folgende:

Die Methazonsäure erweist sich, was merkwürdigerweise nirgends (auch bei Scholl nicht) Erwähnung findet und die Dunstan-Gouldingsche Formel ausschließt, als primärer Nitrokörper (Nitrolsäure-Reaktion, Alkalilöslichkeit der Kimichschen Azoderivate); sie ist also vorläufig durch das Symbol $\begin{matrix} CH_2.NO_2 \\ \cdot \\ (CH_2ON) \end{matrix}$ wiederzugeben.

Da infolge des äußerst leicht erfolgenden hydrolytischen vollständigen Zerfalls der Säure eine Aufklärung ihrer Konstitution nicht zu erhoffen war, wurden Derivate derselben, die Produkte der Einwirkung von Methazonsäure auf primäre aromatische Hydrazine und Amine untersucht, und nun war es möglich, in den inneren Bau der interessanten Säure auf Grund zweier Reaktionen einen Einblick zu erhalten.

1. Die neuen Methazonsäure-Abkömmlinge zeigten die Anwesenheit der unveränderten primären Nitrogruppe, dagegen war der noch unaufgeklärte Rest (CH_2ON) angegriffen worden, indem an Stelle von H, O und N die Gruppe R.N getreten war; in der Reaktionsmutterlauge fand sich Hydroxylamin:

$$\begin{matrix} CH_2.NO_2 \\ \cdot \\ (CH_2ON) \end{matrix} + NH_2R = \begin{matrix} CH_2.NO_2 \\ \cdot \\ (CHRN) \end{matrix} + NH_2OH.$$

Ein derartiger Ersatz von NOH durch N.R[1]) — die Schollsche Formel läßt einen solchen Verlauf überhaupt nicht zu — ist meines Wissens nur bei Oximen beobachtet worden

$$(R:NOH + NH_2R' = R:N.R' + NH_2OH)^{2)};$$

es ist daher die Bildung der neuen Verbindungen durch die Gleichung

$$\begin{matrix} CH_2.NO_2 \\ \cdot \\ CH:NOH \end{matrix} + NH_2.R = \begin{matrix} CH_2.NO_2 \\ \cdot \\ CH:N.R \end{matrix} + NH_2OH$$

auszudrücken, d. h. zwischen den Endgliedern der Kette ($.CH_2.NO_2$ und :NOH) ist der noch übrig bleibende Kohlenstoff und Wasserstoff als CH-Gruppe einzufügen und zwar so, daß die Bildung einer C.C-Bindung in der Formel zum Ausdruck kommt.

---

[1]) Analog $R:NH + H_2N.R' = R:N.R' + NH_3$.

[2]) F. Just, diese Berichte **19**, 1205 [1886]; Ciamician und Zanetti, diese Berichte **22**, 1969 [1889]; **23**, 1784 [1890]; eigener Versuch:

$$C_6H_5.CH:NOH + C_6H_5.NH.NH_2.HCl = NH_2OH.HCl + C_6H_5.CH:N.NH.C_6H_5$$ (Schmp. 156—157°).

2. Blieb bei der Reaktion 1. der primäre Nitrokomplex unverändert, so wurde er bei der **Reduktion** der Kondensationsprodukte in Mitleidenschaft gezogen, indem die Nitrogruppe als NH_3 austrat:

$$\begin{matrix} CH_2.NO_2 \\ \cdot \\ (CH_2ON) \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_2.NO_2 \\ \cdot \\ (CHRN) \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 + NH_3 \\ \cdot \\ (CHRN) \end{matrix},$$

während der Rest, $\begin{matrix} CH_3 \\ \cdot \\ (CHRN) \end{matrix}$, durch Destillation mit Säure in die Aminbase $NH_2.R$ und Acetaldehyd übergeführt werden konnte, was nur möglich ist gemäß der Gleichung

$$CH_3.CH:N.R + H_2O = CH_3.CHO + NH_2.R.$$

Damit war für die Existenz der oben unter 1. angenommenen C.C-Bindung ein direkter Beweis erbracht und die Methazonsäure erkannt als $\begin{matrix} CH:NOH \\ \cdot \\ CH_2.NO_2 \end{matrix}$ bezw. (da die wäßrige Lösung derselben sauer reagiert und die Konowalowsche Nitronsäure-Reaktion[1]) zeigt, ferner, weil die Möglichkeit der Bildung eines konjugierten Systems gegeben ist) als $\begin{matrix} \mathbf{CH:NOH} \\ \cdot \\ \mathbf{CH:NOOH} \end{matrix}$, d. h. als β-Oximido-äthylidennitronsäure oder β-Isonitro-acetaldoxim.

Im Lichte dieser Formel sind die neuen Methazonsäurederivate aufzufassen als Kondensationsprodukte von primären Aminen mit β-Nitroacetaldehyd; sie bilden eine spezielle Klasse der Schiffschen Körper vom Typus: $NO_2.CH_2.CH:N.R$.

Das Charakteristikum dieser Verbindungen, die leichte Spaltbarkeit an der schwachen Stelle der Molekel, am Aminostickstoff, entspricht vollkommen dem Verhalten der Schiffschen Basen, dagegen tritt die sonst zur Erkennung letzterer wertvolle Reaktion der Anlagerung von Blausäure an die doppelte Bindung .CH:N. im vorliegenden Falle — wie nach der Theorie von v. Miller und Plöchl[2]) vorauszusehen war — wegen der stark negativen Belastung durch die Nitrogruppe nicht ein (negativer Versuch mit wäßriger und mit absoluter Blausäure).

Der Zerfall der Methazonsäure

stimmt mit der neuen Formel vollkommen überein:

I. Die Spaltung durch Alkalien (Bildung von CO_2, HCN, NH_3, HNO_3) erfolgt in folgenden Phasen:

---

1) Diese Berichte **28**, 1850 [1895].

2) Diese Berichte **25**, 2020 [1892]; **27**, 1281 [1894].

1. Wasserabspaltung:

$$\begin{matrix} CH:NOH \\ \cdot \\ CH:NOOH \end{matrix} \longrightarrow H_2O + \begin{matrix} C:N \\ \cdot \\ CH:NOOH \end{matrix}$$

2. Nitrilverseifung:

$$\begin{matrix} CN \\ \cdot \\ CH:NOOH \end{matrix} \longrightarrow NH_3\,^{1)} + \begin{matrix} COOH \\ \cdot \\ CH:NOOH \end{matrix} \text{ bezw. } \begin{matrix} COOH \\ \cdot \\ CH_2.NO_2 \end{matrix} .$$

Das Auftreten von Nitrat (und wahrscheinlich auch Nitrit) ist durch die Wirkung von Lauge auf Nitrokörper erklärlich

$(R.NO_2 + NaOH = R.OH + NaNO_2)$.

3. Zersetzung der in Phase 2. entstandenen Nitroessigsäure:

$$NO_2.CH_2.COOH = CO_2 + CH_3NO_2.$$

4. Unter den Bedingungen, die das frei werdende Nitromethan vorfindet, ist es nicht beständig:

a) Es geht unter dem Einfluß der Lauge Reaktion ein mit einer zweiten Molekel Nitromethan, liefert wieder Methazonsäure

$(2\,CH_3NO_2 = H_2O + C_2H_4N_2O_3)$,

und dieses Wechselspiel von Hydrolyse und Synthese dauert so lange, bis die letzte Molekel Methazonsäure zerfallen ist.

b) Als Nebenreaktion kann aus $CH_3.NO_2$ Formoxim entstehen, das dann in Wasser und Blausäure zerfällt:

$$CH_2:NOOH = O + CH_2:NOH \longrightarrow H_2O + HCN.$$

II. Die Spaltung durch Säuren (Bildung von NH_2OH, CO_2, HCN, HCOOH) läßt sich auf zwei Arten deuten, je nachdem die Nitro- oder die Oximidogruppe den Angriffspunkt der Molekel bildet.

a) Der Angriff erfolgt an der Nitrogruppe:

Spaltung der Säure als primären Nitrokörpers in Carbonsäure und NH_2OH[2])

$$\begin{matrix} CH:NOH \\ \cdot \\ CH:NOOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH:NOH \\ \cdot \\ C(OH):NOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH:NOH \\ \cdot \\ COOH \end{matrix} + NH_2OH.$$

---

[1]) Die Ammoniakabspaltung, die übrigens im Gegensatze zu einer Angabe von Dunstan und Goulding leicht erfolgt, erklären diese Autoren durch die Zersetzung von primär abgespaltenem NH_2OH. Beim Kochen einer alkalischen Natriummethazonatlösung mit Fehlingscher Flüssigkeit blieb jedoch jegliche Reduktionserscheinung aus, durch deren Eintreten eine, wenn auch vorübergehende Bildung von NH_2OH sich hätte markieren müssen. — Dadurch wird die Oximformel der Methazonsäure keineswegs etwa ausgeschlossen, denn auch *o*- und *p*-Nitrobenzaldoxim und Benzaldoxim selbst z. B. zeigt gegen Fehlingsches Reagens keine Reduktionsfähigkeit.

[2]) V. Meyer, diese Berichte **8**, 29 [1875]; Ann. d. Chem. **180**, 123; Bamberger und Rüst, diese Berichte **35**, 48 [1902].

Die Oximidoessigsäure nun zerfällt unter dem Einfluß des entstandenen mineralsauren Hydroxylamins (wie die α-Oximidopropionsäure[1]) und das Oxim der Phenylglyoxylsäure[2]) in CO_2, H_2O und $CH_3.CN$ bezw. $C_6H_5.CN$) nach dem Schema

$$\begin{array}{l} N\text{-}\vdots\text{-}OH \\ \| \\ H.C\text{-}\vdots\text{-}COO\vdots H \end{array} \longrightarrow HCN + CO_2 + H_2O\ ^{3)}.$$

b) Der Angriff erfolgt an der Oximidogruppe:

1. Oximverseifung:

$$\begin{array}{l} CH{:}NOH \\ \cdot \\ CH{:}NOOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CHO \\ \cdot \\ CH{:}NOOH \end{array} + NH_2OH.$$

2. Zerfall des entstandenen Nitroacetaldehyds:

Eine Möglichkeit besteht in der intermediären Bildung von Oximidoessigsäure[4]), die sofort nach a) zerfällt, eine andere darin, daß der Nitroaldehyd gespalten wird in $CH_3.NO_2$ und CO bezw. HCOOH[5]), genau wie Nitroessigsäure in $CH_3.NO_2$ und CO_2.

Die neue Formel entspricht also den von Dunstan und Goulding festgestellten Tatsachen, und immer gelangt man trotz der C.C-Bindung zu »monocarbonidischen« Spaltstücken.

In derselben Weise findet der Zerfall der neuen Methazonsäurederivate statt. Sie werden gespalten in die Basenkomponente und Nitroacetaldehyd, der sofort weiter zerfällt durch Säure wie oben gemäß b) 2., durch Alkalien nach dem Schema:

$$\begin{array}{l} CHO \\ \cdot \\ CH_2.NO_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CO \longrightarrow HCOOH \\ CH_3.NO_2 \longrightarrow \underset{\text{Methazonsäure.}}{C_2H_4N_2O_3} \longrightarrow CO_2 + HCN \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + NH_3 + H_2O, \end{array}$$

d. h. in Ameisensäure und die Spaltstücke der Methazonsäure.

---

1) Hantzsch, diese Berichte **24**, 50 [1891]. 2) ibid. S. 44.

3) Cramer, diese Berichte **25**, 715 [1892].

4) Direkte Sauerstoffwanderung

$$\begin{array}{l} CHO \\ \cdot \\ CH{:}NOOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} COOH \\ \cdot \\ CH{:}NOH \end{array}$$

(analog der Reaktion Nitrobenzaldehyd → Nitrosobenzoesäure) oder durch Vermittlung von Glyoxylsäure:

$$\text{I.}\ \begin{array}{l} CHO \\ \cdot \\ CH{:}NOOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CHO \\ \cdot \\ C(OH){:}NOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CHO \\ \cdot \\ COOH \end{array} + NH_2OH.$$

$$\text{II.}\ \begin{array}{l} CHO \\ \cdot \\ COOH \end{array} + NH_2OH \longrightarrow \begin{array}{l} CH{:}NOH \\ \cdot \\ COOH \end{array}.$$

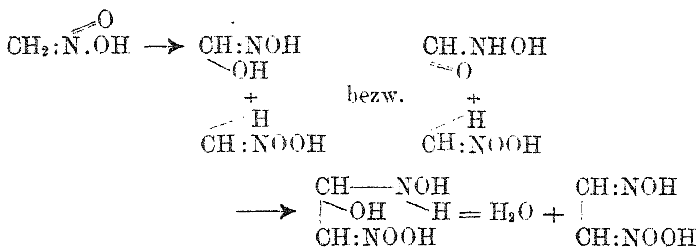
5) Die Dunstan-Gouldingsche Hydrolyse des NH_4-Methazonates ergab in der Tat eine geringe Menge Ameisensäure.

Ebenso läßt sich auch die

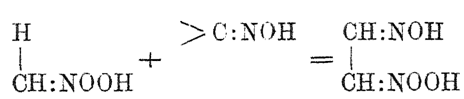
Bildung der Methazonsäure

aus zwei Mol Nitromethan mit der β-Oximidoäthylidennitronsäure-Formel leicht in Einklang bringen: Die Umwandlung des $CH_3.NO_2$ erfolgt in alkalischer, stets alkalisch bleibender Lösung; es muß also die Isonitroform desselben in Reaktion treten. Zwei Möglichkeiten seien hier angeführt:

1. Möglichkeit: Es erfolgt zuerst teilweise Umlagerung der Methylennitronsäure in Formhydroxamsäure[1]) bezw. deren tautomere Form, den Hydroxylaminoformaldehyd, und dann Kondensation mit einer zweiten Molekel Nitronsäure (genau und unter gleichen Bedingungen wie bei Acetaldehyd unter Bildung von Nitroisopropylalkohol[2])):



2. Möglichkeit: Wie nach Nef[3]) aus Nitromethanquecksilber durch Wasserabspaltung Knallquecksilber entsteht, kann genau analog im vorliegenden Falle sich Knallnatrium bilden — auch Nef hält dies unter den bestehenden Bedingungen für möglich[4]) — und dieses würde dann nach dem allgemeinen Schema der Knallsäure-Additionsreaktionen ein Mol $CH_2:NOOH$ an seine beiden ungesättigten Valenzen addieren:



Ein Versuch zur Bestätigung der Konstitution auf synthetischem Wege ($J.CH_2.CH:NOH + AgNO_2 \longrightarrow NO_2.CH_2.CH:NOH$) führte zu keinem sicheren Resultat, da nicht Nitroacetaldoxim selbst, sondern nur dessen Silbersalz zu gewinnen war, das zur Identifizierung mit Silbermethazonat nicht genügte, aber durch die Gleichheit seines

[1]) Bamberger und Rüst, diese Berichte 35, 48 [1902]. Es ist zwar nicht festgestellt, ob diese Umlagerung durch Laugenwirkung ebenso erfolgen kann, wie es für die Reaktion von Mineralsäuren bewiesen ist.

[2]) Henry, Compt. rend. 120, 1265. [3]) Ann. d. Chem. 280, 275.

[4]) ibid. S. 281.

Verhaltens gegen Licht- und Wärmewirkung die Identität sehr wahrscheinlich machte.

Ob die von Scholl[1]) durch Behandlung von Jodacetonitril mit $AgNO_2$ erhaltene und mit der Formel CN.CH:N(O).C(CN):N(O)OH bedachte »Dicyanmethazonsäure« nun das der neuen Formel entsprechende Symbol

$$\begin{array}{c} CN.C:NOH \\ | \\ CN.C:NOOH \end{array}$$

erhalten soll, bleibt noch unentschieden. — Es ist jedoch trotz der Spaltung derselben in NH_2OH, NH_3 und Oxalsäure durchaus im Bereich der Möglichkeit; denn daß unter den Spaltprodukten kein Körper mit einer Vierkohlenstoffkette, sondern Oxalsäure auftritt, ist hier ebenso wenig verwunderlich wie die Abspaltung von Oxalsäure bei der Zersetzung von Nitroweinsäure, mit der die neue Formel die »Dicyanmethazonsäure« in nahe Beziehung bringt. — Sollte jedoch trotzdem die Verbindung anders zu formulieren sein, so ist damit keineswegs etwa ein Beweis gegen das Schema $\begin{array}{c} CH:NOH \\ \cdot \\ CH:NOOH \end{array}$ der einfachen Säure erbracht; denn die »Dicyanmethazonsäure« entsteht unter total anderen Bedingungen, als die Methazonsäure selbst, nämlich in ätherischer, nicht, wie diese, in stets alkalischer Lösung.

Experimentelles.

Darstellung von Natrium-methazonat.

5 g Natronlauge wurden in 10 ccm Wasser gelöst in einem weithalsigen Kölbchen; drei Bohrungen des Stopfens dienten zur Aufnahme eines Kühlrohres, eines Tropftrichters und eines in die Flüssigkeit tauchenden Thermometers. Zu der kalten Lauge wurden allmählich unter beständigem Umschwenken der Flüssigkeit 5 g[2]) Nitromethan zugetropft. Es schieden sich weiße Flocken von Nitromethannatrium ab, die Lösung färbte sich schwach gelb, die Temperatur stieg, wurde jedoch durch Wasserkühlung auf 30° gehalten, bis die Hälfte des Nitromethans zugegeben war. Durch Steigenlassen der Temperatur bis 50° verflüssigte sich nun der Krystallbrei allmählich zu einer fleischroten Lösung des Natriummethazonats. Während des nunmehrigen Zutropfens des übrigen $CH_3.NO_2$ wurde die Temperatur auf 40—45° (nicht höher als 50°) gehalten. Nachdem alle Substanz zugegeben war, und die Temperatur zu sinken begann, wurde die nun schwach blutrote, klare Flüssigkeit zur Beendigung der Reaktion auf dem Wasserbade noch während ca. 3 Minuten auf 55° erwärmt.

[1]) Diese Berichte **29**, 2415 [1896]; **34**, 862 [1901].

[2]) In derselben Weise lassen sich auch größere Mengen CH_3NO_2 kondensieren.

Außer den durch die früheren Arbeiten bekannten Eigenschaften der Methazonsäure (die aus der angesäuerten Lösung ihres Natriumsalzes durch Ausäthern gewonnen wird), ist noch anzuführen: Die wäßrige Lösung der auf Lackmus stark sauer reagierenden, auf der Haut charakteristische rote Flecken erzeugenden Säure gibt deutlich die V. Meyersche Nitrolsäure-Reaktion, mit Eisenchlorid (zwar nicht ganz typisch, indem die Färbung nicht in Äther übergeht) die Konowalowsche Reaktion[1]), mit *p*-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat allmählich einen gelben, flockigen Niederschlag des unten zu erwähnenden *p*-Nitrophenylhydrazons, mit Silbernitrat ein in der Kälte langsam, beim Erhitzen sofort sich schwärzendes, ammoniakalische Silberlösung reduzierendes Silbersalz, das beim trocknen Erhitzen unter Ausstoßung weißer, die Nasenschleimhäute reizender Nebel verpufft.

Versuch einer synthetischen Darstellung von Methazonsäure.

Der nach der gewöhnlichen Methode nicht oximierbare β-Chloracetaldehyd[2]) wurde in sein Oxim übergeführt durch zwölfstündiges Stehenlassen und nachheriges noch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade mit 4 Mol salzsaurem Hydroxylamin unter Zusatz von einigen Tropfen Wasser. Das Reaktionsprodukt wurde alsdann in wenig Wasser gelöst, das ungelöst bleibende gelbe Öl, das Oxim, in Äther aufgenommen. Durch Erhitzen im Vakuum bis auf 60° wurde es von unverändertem Aldehyd befreit. — Das β-Chloracetaldoxim ist ein äußerst stechend riechendes, die Nasenschleimhäute intensiv angreifendes, zu Tränen reizendes Öl, das infolge seiner großen Zersetzlichkeit keiner Reinigung zugänglich ist; bei der Destillation im 10-mm-Vakuum[3]) tritt vollständige Zersetzung ein. — Durch kurzes Erwärmen mit einer absolut-methylalkoholischen Lösung von Jodnatrium ließ sich das noch zersetzlichere Jodacetaldoxim daraus gewinnen.

Wurde β-Jodacetaldoxim direkt mit Silbernitrit vermischt, so erwärmte sich die Masse fast augenblicklich und zischte auf unter Ausstoßung eines Rauches von stechendem Geruch (s. o. Silbermethazonat). Auch durch Beimengen von Quarzsand konnte die stürmische Reaktion nicht hinreichend gemäßigt werden; wurde gut gekühlt, so trat sie überhaupt nicht ein. Daher wurde eine ätherische Lösung des Oxims zu einer Mischung von zwei Teilen Quarzsand und einem Teil Silbernitrit gefügt, langsam im Dunkeln eindunsten gelassen und die nun braun gefärbte Masse mit Wasser angerührt. Der Sand setzte sich schnell ab, während leichtere, schmutzige Flocken länger in Suspension blieben. Eine Probe dieser Suspension wurde

---

[1]) Diese Berichte **28**, 1850 [1895].

[2]) Dargestellt nach Natterer, Monatsh. für Chem. **3**, 447.

[3]) Vielleicht ist sie im absoluten Vakuum möglich.

im Reagensglas für sich erhitzt; sofort trat Schwärzung und Abscheidung von Silber ein. Eine andere mit Ammoniak behandelte, filtrierte Probe trübte sich desgleichen augenblicklich beim Erwärmen und schied Silber aus. — Es schien demnach nicht Nitroacetaldoxim, sondern dessen Silbersalz entstanden zu sein. Die Reduktionsfähigkeit desselben, wie die Zersetzung unter Ausstoßung weißer, die Nasenschleimhaut eigenartig reizender Nebel wies aber mit großer Wahrscheinlichkeit darauf hin, daß dieses Salz mit Silbermethazonat identisch ist[1]).

Einwirkung von Methazonsäure auf aromatische Amine und Hydrazine.

a) Methazonsäure und Phenylhydrazin.

β-Nitroacetaldehyd-phenylhydrazon[2]), $NO_2.CH_2.CH:N.NH.C_6H_5$.

Die nach der (S. 3441) angeführten Methode erhaltene Lösung von Natriummethazonat wurde unter Kühlung mit $^2/_1$-*n*. Salzsäure eben angesäuert und mit einer filtrierten Lösung von 5 g Phenylhydrazin in 150 ccm Wasser und 50 ccm $^2/_1$-*n*. Salzsäure versetzt. Auf Zusatz von noch zwölf Tropfen rauchender Salzsäure trat bald Trübung auf, dann eine krystalline Ausscheidung. Nach zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur (17—18°) war das ganze Gefäß mit einem dicken Brei von hellbräunlichen, großen, glasglänzenden Krystallblättern angefüllt. Sie wurden abfiltriert, mit Wasser gewaschen, mit der nach einer halben Stunde noch erfolgenden Abscheidung vereint, auf Ton getrocknet und offen, nicht in geschlossenem Gefäß, im Freien bei etwa 0°, vor Licht geschützt aufbewahrt. Wurde die Substanz nämlich in einen geschlossenen Raum (Präparatenglas oder Exsiccator) gebracht, so nahm sie bald immer dunklere Farbe an und war oft nach wenigen Stunden schon vollständig zu einer schwarzen, kohligen Masse zersetzt. — Ausbeute 4—4.5 g, Schmp. 73°.

Reinigung: Der Körper ist durch Krystallisation aus Petroläther zu reinigen; es gelingt jedoch nicht, ihn in größeren Mengen auf einmal umzukrystallisieren, weil, trotz beständiger Bewegung der

---

[1]) Eine Isolierung der freien Methazonsäure aus demselben war leider unmöglich wegen dessen schneller Zersetzung unter Selbstreduktion und weil beim Ansäuern aus dem Silbernitrit entstehende salpetrige Säure zersetzend einwirkt.

[2]) Vergl. das Isomere: V. Meyer und Ambühl, diese Berichte **8**, 751 und 1073 [1875]; Bamberger, diese Berichte **31**, 2629 [1899].

Lösungsflüssigkeit, ein Teil — oft beinahe alles — zusammensintert, bis die Flüssigkeit zum Sieden gebracht wird, und meist zu einer schwarzbraunen Masse schmilzt. Es ist vielmehr notwendig, um ein reines Produkt zu bekommen und zur Vermeidung allzu großer Verluste, nur ganz kleine Portionen von 0.1 bis höchstens 0.2 g mit niedrig siedendem Petroläther unter fortwährendem Umschwenken der Flüssigkeit, so daß die Substanz möglichst wenig den erwärmten Boden des Gefäßes berührt, und in möglichst kurzer Zeit am Rückflußkühler zu lösen. durch ein warm gehaltenes Filter zu filtrieren, schnell abzukühlen und das ausgeschiedene, fast weiße Produkt abzusaugen.

Eigenschaften und Reaktionen: Der reine Körper zeigt den konstanten Schmp. 74—74.5° [1]); er bildet weiße, glänzende Blättchen. Die Zersetzung beruht jedenfalls auf einer Abspaltung nitroser Gase (Geruch!), die durch beständigen Luftzug oder durch Absaugen zu entfernen sind.

Der Körper ist löslich in Ätzlauge [2]), langsamer in Ammoniak und Soda, mit goldgelber Farbe; beim Stehen tritt Trübung ein; mit Säure fällt ein schmutziger Niederschlag [3]). Die alkoholisch-wäßrige Lösung reagiert sauer auf Lackmus; sie reduziert Silberlösung in der Kälte, Fehlingsche Lösung ebenso nach langem Stehen, in der Hitze sofort. — Die V. Meyersche Nitrolsäure-Reaktion tritt sehr deutlich ein. — Die neutrale Lösung des Natriumsalzes ergab mit Schwermetallsalzen gefärbte Niederschläge, mit Ag: grünlich graue, momentan schwarz werdende Flocken, mit Fe^{III}: einen feinen, blutroten Niederschlag, momentan braun, dann schwarz werdend, sich zu dicken Flocken zusammenballend, vollständig in Äther löslich mit schöner, hochroter Farbe [4]).

---

[1]) Alle Schmelzpunktsangaben sind bezogen auf Zincke-Thermometer.

[2]) Betreffend Löslichkeit in organischen Solventien vergl. Dissert.

[3]) Eine interessante Erscheinung tritt ein beim Digerieren der Substanz mit verdünnter Säure: diese nimmt vorübergehend grüne bis grünblaue Farbe an, die auf analoge Umlagerungsverhältnisse zurückzuführen sein dürfte, wie die Blaufärbung, die von Nef (Ann. d. Chem. **280**, 267) und später wieder von Bamberger und Rüst (diese Berichte **35**, 45 [1902]) beobachtet wurde beim Ansäuern einer Lösung von äthylidennitronsaurem Natrium, nämlich auf die wahrscheinliche Umlagerung in einen labilen Nitrosoalkohol, hier

CH:NOH
.
CH(OH).NO ;

s. auch Bamberger und Scheutz (diese Berichte **34**, 2031 [1901] Fußnote), Über Oxydation von Acetaldoxim.

[4]) Nitronsäure-Reaktion von Konowalow, diese Berichte **28**, 1850 [1895].

0.0949 g Sbst.: 0.1865 g CO_2, 0.0440 g H_2O. — 0.1284 g Sbst.: 0.2515 g CO_2, 0.0580 g H_2O. — 0.1004 g Sbst.: 21.30 ccm N (17°, 728 mm).

$C_8H_9N_3O_2$. Ber. C 53.63, H 5.03, N 23.46.
Gef. » 53.60, 53.42, » 5.19, 5.06, » 23.52.

Molekulargewichts-Bestimmung (kryoskopisch in Benzol nach Beckmann).

Angewandte Substanz	0.1048 g	0.2303 g	0.2837 g
Lösungsmittel	15.87 »	15.87 »	15.87 »
Gefrierpunktserniedrigung . . .	0.192°	0.413°	0.507°
Mol.-Gew. gefunden	172.0	175.7	176.3
» ber. für $C_8H_9N_3O_2$.	179.		

Aus der beim Erhitzen dunkel und trübe werdenden Mutterlauge destillierte im Dampfstrom Diazobenzolimid ($C_6H_5N_3$)[1]) über (Schmelzpunkt des *p*-Nitroderivats 70—71°). Im Destillationsrückstand war außer Phenylhydrazin Anilin und in ganz geringer Menge Ammoniak nachweisbar. — Reduktionsversuche blieben ohne bestimmtes Resultat.

Die Verbindung aus Methazonsäure und *p*-Nitrophenylhydrazin wurde nur im kleinen dargestellt, indem zur eben sauren Methazonsäurelösung eine mit wenig überschüssiger Salzsäure versetzte Lösung von *p*-Nitrophenylhydrazin gefügt wurde. Nach kurzem Erwärmen wurde gekühlt, wobei sich schöne, gelbe Flocken abschieden vom Zersetzungspunkt 134°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform — daraus mit Petroläther in Form voluminöser, orangebrauner Flocken fällbar — 141—142°. In Alkalien löst er sich mit intensiv violettroter Farbe; diese Färbung beweist die Nitrophenylhydrazonnatur des Körpers, dem zweifellos die Formel

$$NO_2.CH_2.CH:N.NH.C_6H_4.NO_2$$

zukommt.

b) Methazonsäure und primäre aromatische Amine.

I. Methazonsäure und *p*-Chloranilin.

β-Nitroäthyliden-*p*-chlor-anil, $NO_2.CH_2.CH:N.C_6H_4.Cl$.

Eine angesäuerte Lösung von Methazonsäure, entsprechend 5 g $CH_3.NO_2$, wurde versetzt mit einer filtrierten Lösung von 5.1 g *p*-Chloranilin in 150 ccm Wasser und 20 ccm $^2/_1$-*n*. Salzsäure. Die Mischung der beiden Flüssigkeiten soll nun Kongopapier eben noch nicht bläuen. Alsbald trübte sich die Lösung, dann schieden sich dicke, gelbe Flocken, einen steifen Brei bildend, ab. Nach zwölfstündigem Stehen wurde filtriert: R, F. Der Rückstand R, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet (G = 6.2 g), war nach einmaligem Krystal-

[1]) Zweifellos durch Einwirkung salpetriger Säure auf sich abspaltendes Phenylhydrazin erzeugt.

lisieren aus Ligroin rein: kanariengelbe, warzige, mikroskopische Kryställchen vom Zersetzungspunkt ca. 165° (innerhalb der Grenzen 162—167° je nach der Erhitzungsart, Bad 155°, sintert 158°).

Die Substanz löst sich in Ätzlauge[1]) glatt mit orangegelber Farbe. Beim Kochen erfolgt Hydrolyse. Aus der alkalischen Lösung fällt Säure (auch Kohlensäure) den Körper unverändert wieder aus. — In wäßriger Acetonlösung[2]) gibt er die V. Meyersche Nitrolsäurereaktion. — Die neutrale Lösung des Alkalisalzes erzeugt mit Schwermetallsalzen gefärbte Niederschläge (die ammoniakalische Lösung des Silbersalzes scheidet beim Erwärmen Silber ab).

0.1206 g Sbst.: 0.2127 g CO_2, 0.0398 g H_2O. — 0.1048 g Sbst.: 13.40 ccm N (13°, 724 mm). — 0.1590 g Sbst.: 0.1133 g AgCl.

$C_8H_7N_2O_2Cl$. Ber. C 48.34, H 3.52, N 14.10, Cl 17.85.
Gef. » 48.10, » 3.70, » 14.37, » 17.62.

Molekulargewichts-Bestimmung (ebullioskopisch in Aceton nach Lehner[3])).

Angewandte Substanz	0.3708 g	0.4829 g	0.5406 g
Lösungsmittel	9.70 »	11.49 »	13.98 »
Siedepunktserhöhung	0.335°	0.375°	0.345°
Mol.-Gew. gefunden	190.6	187.2	187.2
» ber. für $C_8H_7N_2O_2Cl$	198.6.		

Das Filtrat F reagiert sauer gegen Lackmus (noch nicht gegen Kongo). Es reduziert Fehlingsche Lösung intensiv schon in der Kälte. Der reduzierend wirkende Körper wurde durch Überführung in Benzhydroxamsäure nach Bamberger[4]) als Hydroxylamin erkannt, jedoch war die mit Ferrichlorid erzeugte Färbung nicht sehr intensiv wegen der Gegenwart von Chloranilin; ein Überschuß dieses Körpers verhindert (wohl wegen Bildung von Benzoylchloranilin) die Reaktion. Wurden die Versuchsbedingungen jedoch so getroffen, daß durch Anwendung einer ungenügenden Menge Chloranilin dieses von der Methazonsäure ganz aufgebraucht wurde, so trat die Bambergersche Hydroxylaminprobe äußerst deutlich ein. — Nach längerem Stehen schied sich aus der Lösung noch eine zweite, noch nicht untersuchte Substanz ab[5]).

---

[1]) Betreffend Löslichkeit in organischen Solventien vergl. Dissert.

[2]) In wäßriger Lösung kann die Reaktion merkwürdigerweise nicht (oder nur undeutlich) ausgeführt werden, wohl wegen durchgreifender Hydrolyse des Produktes, und weil die salpetrige Säure auf den beim Ansäuern sofort ausfallenden Körper nicht einwirken kann.

[3]) Diese Berichte 36, 1105 [1903].

[4]) Diese Berichte 32, 1805 [1899].

[5]) Vergl. Dissert. S. 86.

II. Methazonsäure und *p*-Nitranilin.

β-Nitroäthyliden-*p*-nitranil, $NO_2.CH_2.CH:N.C_6H_4.NO_2$.

In genau gleicher Weise wurde aus Methazonsäure und *p*-Nitranilin[1]) ein analoger Körper in nahezu theoretischer Ausbeute erhalten. Er wurde aus Chloroform (unter Anwendung einer Kältemischung), dann aus Benzol zur Konstanz umkrystallisiert: Zersetzungspunkt ca. 183° (je nach dem Erhitzen innerhalb der Grenzen 180—185°, Bad 175°); aus Chloroform feine, lange, prachtvoll schimmernde, gelbe Nädelchen, aus Benzol krystalline, citronengelbe Flocken.

Er löst sich in Ätzlauge[2]) glatt mit tief orangeroter Farbe; bald, schon in der Kälte, erfolgt Hydrolyse (Abscheidung von Nitranilin). Säure fällt aus der noch nicht zersetzten alkalischen Lösung die Substanz unverändert wieder aus. Durch Kochen mit Säure erfolgt Spaltung im selben Sinne wie mit Lauge. — In wäßriger Acetonlösung[3]) gibt die Verbindung die V. Meyersche Nitrolsäurereaktion. Die neutrale Alkalisalzlösung erzeugt mit Schwermetallsalzen charakteristisch gefärbte Niederschläge. — Die Substanz hält äußerst zähe ihr Lösungsmittel ($CHCl_3$, C_6H_6) zurück; sie verliert es erst nach monatelangem Absaugen mit einer starken Vakuumpumpe.

0.1183 g Sbst.: 0.1989 g CO_2, 0.0366 g H_2O. — 0.1080 g Sbst.: 19.90 ccm N (15.5°, 717 mm).

$C_8H_7N_3O_4$. Ber. C 45.93, H 3.35, N 20.10.
Gef. » 45.85, » 3.47, » 20.29.

Das Filtrat zeigt intensives Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung; Nachweis von Hydroxylamin durch Überführung in Benzhydroxamsäure typisch.

III. Methazonsäure und Anilin.

β-Nitroäthyliden-anil, $NO_2.CH_2.CH:N.C_6H_5$.

Eine 15 g Nitromethan entsprechende Lösung von Methazonsäure (eben sauer) wurde versetzt mit einer Lösung von 15.5 g Anilinchlorhydrat in 200 ccm Wasser. Alsbald trübte sich die Flüssigkeit milchig und schied dann schön kanariengelbe Flocken ab, die nach einer halben Stunde abfiltriert wurden, um sie nicht zu lange mit der Säure in Berührung zu lassen. Nach einer weiteren halben Stunde

[1]) Das Nitranilin wurde in Reaktion gebracht, indem es mit so viel Schwefelsäure versetzt wurde, daß es eben noch in Lösung blieb; ein Überschuß von Säure wurde durch Zusatz von Natronlauge aufgehoben.

[2]) Betreffend Löslichkeit in organischen Solvenzien vergl. Dissert.

[3]) Vergl. S. 3446 Anm. [2]).

wurde eine kleinere zweite Fraktion derselben Substanz gewonnen; mit der ersten vereinigt 3.3 g; (R, F).

Rückstand R wurde in wenig heißem Benzol gelöst, rasch gekühlt, mit Petroläther bis zur bleibenden Trübung versetzt, schnell filtriert und mit noch mehr Petroläther versetzt. Aus der so entstehenden Milch schossen beim Stehen radial von einem Punkt ausgehende, zu Büschelchen vereinigte, goldgelbe, lange Nadeln an vom konstanten Schmp. 94—95° (sintert 90°, Vorbad 80°, Schmelze nicht klar).

Sie lösen sich in Ätzlauge[1]) glatt mit orangegelber Farbe (auf Zusatz von Säure wieder ausfallend). Beim Erwärmen zersetzt sich die alkalische Lösung unter Abscheidung von Anilin; verdünnte Säure wirkt im selben Sinne zersetzend. — In wäßriger Acetonlösung[2]) gibt die Verbindung die V. Meyersche Nitrolsäurereaktion. Die neutrale Lösung des Alkalisalzes erzeugt mit Schwermetallsalzen gefärbte Fällungen.

0.1242 g Sbst.: 0.2661 g CO_2, 0.0550 g H_2O. — 0.1471 g Sbst.: 22.60 ccm N (15°, 733 mm).

$C_8H_8N_2O_2$. Ber. C 58.54, H 4.88, N 17.07.
Gef. » 58.43, » 4.96, » 17.34.

Im Filtrat F, das Fehlingsche Lösung reduzierte, wurde wie oben Hydroxylamin nachgewiesen. — Bei längerem Stehen schied sich daraus noch eine von der vorigen durchaus verschiedene, unaufgeklärte Substanz ab. Wurde in stark mineralsaurer Lösung gearbeitet, so ließ sich noch eine dritte, auch noch nicht identifizierte Verbindung gewinnen[3]).

Hydrolyse von β-Nitroäthyliden-p-chloranil[4]).

1. Bei der Zersetzung durch Lauge entstanden und wurden nachgewiesen p-Chloranilin, Ammoniak, Blausäure, Ameisensäure, Methazonsäure, Kohlensäure.

2. Bei der Zersetzung durch Säure entstehen p-Chloranilin, Hydroxylamin[5]), Kohlensäure, Blausäure, Ameisensäure.

Reduktion von β-Nitroäthyliden-anil.

Die Reduktion muß in neutraler Lösung vorgenommen werden, weil sowohl durch Lauge wie durch Säure durchgreifende Hydrolyse eintritt.

---

[1]) Betreffend Löslichkeit in organischen Medien vergl. Dissert.
[2]) Vergl. S. 3446 Anm. [2]). [3]) Vergl. Dissert. S. 76—79.
[4]) Näheres vergl. Dissert. S. 88—92.
[5]) Der Nachweis von NH_2OH ist von Wichtigkeit für die Beurteilung der Frage nach der Klasse des hydrolysierten Nitroprodukts (primär!).

1 g fast reines β-Nitroäthyliden-anil wurde in 250 ccm Äther gelöst und mit Aluminiumamalgam (bereitet aus 1 g Aluminium) versetzt. Nun wurde auf dem Wasserbade am Rückfluß zum Sieden erhitzt, während von Zeit zu Zeit einige Tropfen Wasser zugefügt wurden. — Die anfangs dunkler, gelbbraun werdende Lösung verblaßte allmählich wieder; aus dem Kühler entwich Ammoniak (frei von Methylamin und Äthylamin). Nach vierstündigem Erhitzen wurde noch etwas Amalgam zugefügt, über Nacht stehen gelassen und nun noch unter Zusatz von einigen Tropfen Wasser erwärmt, bis der Äther vollkommen farblos geworden war. Jetzt wurde vom Aluminiumhydroxyd abgesaugt. Der Äther hinterließ 0.84 g schwach aromatisch riechendes, dickes, nicht erstarrendes, hellgelbes Öl. Hydrolyse war nicht eingetreten (keine Anilinreaktion); erst beim Destillieren mit Lauge ging mit den Wasserdämpfen Anilin über. Beim Kochen mit Säure trat ein eigenartiger Geruch auf; das saure Destillat reduzierte Fehlingsche Lösung intensiv (dabei schied sich zugleich auch ein gelbbraunes, öliges Harz aus, vom selben charakteristischen Geruch wie Aldehydharz). — Eine Reinigung des Öles — monomolekulares Äthyliden-anil[1]) — war unmöglich; es wurde mit 30 ccm $^1/_1$-*n*. Schwefelsäure destilliert. Das Destillat wurde aufgefangen in einer Lösung von 1 g *p*-Nitrophenylhydrazin in wenig Wasser und einigen Tropfen Salzsäure. Das aus dem Destillationsgefäß entweichende Gas — Acetaldehyd — erzeugte sofort einen voluminösen, flockigen, orangegelben Niederschlag, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Ligroin den konstanten Schmp. 128—129° und bei direktem Vergleich alle übrigen Eigenschaften von Acetaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon zeigte.

0.0922 g Sbst.: 19.30 ccm N (15°, 728 mm).

$C_8H_9N_3O_2$. Ber. N 23.46. Gef. N 23.42.

Vorliegende, im Sommer 1905 abgeschlossene Untersuchungen wurden ausgeführt auf Veranlassung und zum Teil noch unter persönlicher Leitung von Hrn. Prof. Dr. E. Bamberger. — Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer meinen innigsten und bleibenden Dank auszusprechen für das stete Interesse und die reiche Anregung und aufopfernde Hilfe, die er mir jederzeit, selbst während seiner Krankheit, nach Möglichkeit zuteil werden ließ.

Zürich, Analyt.-chem. Laboratorium des eidg. Polytechnikums, Juni 1907.

---

[1]) Eckstein, diese Berichte 25, 2032 [1892].

487. Eugen Grandmougin, J. R. Guisan und H. Freimann: Über Disazoderivate der Salicylsäure.

[Eingegangen am 26. Juli 1907.]

Gleichzeitig mit dem Studium der Trisazoverbindungen der Phenole[1]), haben wir uns auch mit der Frage der Disazoverbindungen der Salicylsäure beschäftigt.

Die erste Erwähnung derselben findet sich im D. R.-P. 95066[2]), wobei aus technischen Rücksichten sulfonierte und nitrierte Amine zur Verwendung kamen. Die Kupplung erfolgt nach der Patentangabe in sodaalkalischer Lösung, während wir es vorziehen, in ätzalkalischer Lösung zu arbeiten, da nach unseren Erfahrungen bei Gegenwart von Soda durch Abspaltung der Carboxylgruppe leicht Disazoverbindungen des Phenols gebildet werden.

Wissenschaftlich scheinen diese Disazoderivate noch nicht studiert worden zu sein. Von Limpricht[3]) wird ein Salicylsäurephenylesterdisazobenzol (Schmp. 148°) beschrieben, der neben der Monazoverbindung durch Einwirkung von Diazoniumchlorid auf Salol in alkalischer Lösung entstehen soll.

Auffallend ist die Tatsache, daß der Monazokörper in Alkalien unlöslich, der Disazokörper dagegen löslich sein soll, was sämtlichen Erfahrungen widerspricht. Wir haben uns daher veranlaßt gesehen, die betreffende Arbeit zu wiederholen und konnten allerdings eine in Alkali lösliche Substanz vom Schmp. 148° isolieren, die sich aber bei näherem Zusehen als Oxyazobenzol erwies.

Die Bildung dieses Körpers neben der Benzolazosalicylsäure ist leicht erklärlich. Es ist daher die Angabe über den Benzoldisazosalicylsäurephenylester mit großer Vorsicht aufzunehmen[4]).

Dis-benzolazo-salicylsäure.

Folgende Proportionen führen z. B. zum Ziel:

Man diazotiert 18.6 g Anilin, in 60 ccm Salzsäure von 20° Bé und 120 ccm Wasser gelöst, mit einer Lösung von 15 g $NaNO_2$ in 60 ccm Wasser und fügt das erhaltene Diazoniumchlorid zur Lösung von 13.8 g Salicylsäure in 24 g Natronlauge und 300 ccm Wasser unter Eiskühlung.

---

[1]) Diese Berichte **40**, 2662 [1907].

[2]) Cassella & Co.: Verfahren zur Darstellung primärer Disazofarbstoffe der Salicylsäure (vom 1. 8. 96).

[3]) Ann. d. Chem. **263**, 229.

[4]) Auch die Angabe (loc. cit.), daß das Monazoderivat des Salols bei der Reduktion Salol ergibt, konnten wir nicht bestätigen.

Man läßt nun unter Eiskühlung ca. 5 Tage stehen, bis keine Diazoverbindung mehr vorhanden ist (man säuert eine Probe an, filtriert und prüft mit alkalischem R-Salz).

Das Reaktionsprodukt besteht aus einem Gemisch der Benzolazosalicylsäure, der Disbenzolazosalicylsäure und des Trisazoderivats des Phenols. Die Disazoverbindung des Phenols konnte nicht aufgefunden werden. Die Aufarbeitung erfolgt am besten so, daß der in der alkalischen Flüssigkeit enthaltene Niederschlag abfiltriert wird. In der Mutterlauge befindet sich die Benzolazosalicylsäure, die durch Ansäuern abgeschieden werden kann. Der Filterrückstand wird mit verdünnter heißer Natronlauge ausgezogen (3 mal mit 1000 ccm Wasser und 100 ccm 23-proz. Lauge) und der erhaltene Auszug unter Eiskühlung mit Salzsäure gefällt.

Man krystallisiert die so abgeschiedene Disazoverbindung zuerst aus Alkohol oder Eisessig um, wobei sie sich in wenig deutlichen Krystallen von charakteristisch oliver Farbe abscheidet und hierauf nochmals aus Chloroform, aus der die Dis-benzolazo-salicylsäure in schönen, rötlich braunen, verfilzten Nadeln erhalten wird, die bei 218° schmelzen.

Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung:

0.122 g Sbst.: 0.2941 g CO_2, 0.0453 g H_2O. — 0.1247 g Sbst.: 18.7 ccm N (19°, 712 mm).

$C_{19}H_{14}N_4O_3$. Ber. C 65.89, H 4.04, N 16.18.
Gef. » 65.70, » 4.12, » 16.04.

Die Substanz gibt mit konzentrierter Schwefelsäure die charakteristische Disazoreaktion; die Lösung ist orange, und geht beim Verdünnen in rotviolett über, entspricht also vollkommen der Reaktion des Disazophenols.

Die Dis-benzolazo-salicylsäure löst sich leicht in Nitrobenzol, in Alkohol, Eisessig, Aceton und Chloroform mit dunkelroter Farbe; in wäßrigen Alkalien löst sie sich warm auf, wenig in der Kälte, in Carbonaten ist sie fast unlöslich.

Zur Konstitutionsbestimmung wurde sie der Reduktion unterworfen und zwar erwies sich die Zinnsalzmethode zweckmäßiger als die Spaltung mittels Hydrosulfit.

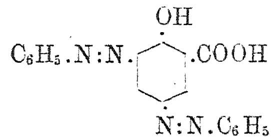
Die entzinnte Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft und die zurückbleibende Krystallmasse mit Alkohol ausgezogen. Hierdurch geht das salzsaure Anilin in Lösung, während die salzsaure Diaminosalicylsäure, die in Alkohol schwer löslich ist, zurückbleibt.

Man löst nun in Wasser und fällt mit Ammoniumcarbonat die freie Säure aus. Dieselbe zeigt die von Saytzeff[1]) angegebenen Eigen-

[1]) Ann. d. Chem. **133**, 324.

schaften: Beim Umkrystallisieren aus Wasser erhält man sternförmig gruppierte Nadeln, die sich an der Luft rasch dunkel färben. Mit Eisenchlorid wird die dunkelbraunrote Färbung erhalten.

Es kommt demnach der Dis-benzolazo-salicylsäure die Formel:



zu.

Das in gewohnter Weise hergestellte Acetylprodukt schmilzt bei 196°.

Neben der Disazobenzolsalicylsäure entsteht stets das Phenol-2.4.6-trisazobenzol, das nach dem Ausziehen mit Alkali zurückbleibt und zweckmäßig durch Krystallisieren aus Nitrobenzol gereinigt wird. Es besitzt die früher angegebenen Eigenschaften[1]). In genau derselben Weise stellt man die analogen Verbindungen der Toluolreihe dar.

So erhält man aus 21.4 g *o*-Toluidin und 13.8 g Salicylsäure die

Dis-*o*-toluolazo-salicylsäure

in Form metallisch glänzender, dunkelvioletter Krystalle vom Schmp. 170°.

0.1089 g Sbst.: 15 ccm N (19°, 723 mm).

$C_{21}H_{18}N_4O_3$. Ber. N 14.97. Gef. N 15.05.

Die Acetylverbindung, in gewohnter Weise hergestellt, bildet gelbe Krystalle vom Schmp. 173°.

0.0905 g Sbst.: 11.2 ccm N (19°, 723 mm).

$C_{23}H_{20}N_4O_4$. Ber. N 13.46. Gef. N 13.58.

Als Nebenprodukte wurden erhalten:

o-Toluolazosalicylsäure

in gelbbraunen Nadeln vom Schmp. 191°.

0.1096 g Sbst.: 10.7 ccm N (17°, 730 mm).

$C_{14}H_{12}N_2O_3$. Ber. N 10.93. Gef. N 10.91.

Das Acetylprodukt schmilzt bei 145°.

Phenol-trisazo-*o*-toluol.

Bronzefarbene Krystalle vom Schmp. 198°.

0.072 g Sbst.: 12.3 ccm N (18°, 725 mm).

$C_{27}H_{22}N_6O$. Ber. N 18.75. Gef. N 18.80.

Das Acetylprodukt bildet orange Krystalle vom Schmp. 195°.

[1]) loc. cit.

Mit *m*-Toluidin und *p*-Toluidin erhält man die entsprechenden *m*-Toluol- und *p*-Toluolazoverbindungen, über welche später berichtet werden soll.

Dagegen konnten wir mit nitrierten Aminen bis jetzt, entgegen der sonst naheliegenden Voraussetzung, nicht über das Monoazoderivat herauskommen. Läßt man andererseits auf die Benzolazosalicylsäure *p*-Nitrodiazoniumchlorid einwirken, so bildet sich *p*-Nitrobenzolazosalicylsäure und außerdem, offenbar durch Abspaltung der Carboxylgruppe, das Phenoldisazo-*p*-nitrobenzol vom Schmp. 278° identisch mit dem Produkt, das durch Einwirkung von 2 Mol. *p*-Nitrodiazoniumchlorid auf Phenol erhalten wird.

Man krystallisiert das schwer lösliche Produkt zweckmäßigerweise aus Nitrobenzol oder aus Tetrachloräthan (das wir in neuerer Zeit öfters als Lösungsmittel benutzen) und erhält es so in braunen, verfilzten Nadeln.

0.1105 g Sbst.: 21.3 ccm N (15°, 730 mm).

$C_{18}H_{12}N_6O_5$. Ber. N 21.42. Gef. N 21.55,

Die Acetylverbindung schmilzt bei 208°.

Zürich, Chem.-techn. Laboratorium des Polytechnikums.

---

488. Eug. Grandmougin und H. Freimann: Einwirkung von Diazoniumchlorid auf die *p*-Oxybenzoesäure.

(Eingegangen am 27. Juli 1907.)

Nach Versuchen von Limpricht und Fitze[1]) sollen sich bei Einwirkung von Diazoverbindungen auf die *p*-Oxybenzoesäure unter Abspaltung der Carboxylgruppe nur Azoderivate des Phenols bilden.

Außerdem erhielten die genannten Verfasser bei der Einwirkung von Diazoniumchlorid auf die *p*-Oxybenzoesäure eine bei 213—215° schmelzende Substanz, die der Analyse nach ein Oxyazobenzol sein sollte, deren Eigenschaften uns aber vermuten ließen, daß es sich um das jüngst von uns dargestellte Phenol-2.4.6-trisazobenzol[2]) handelt.

Wir haben daher die Einwirkung von Diazoniumchlorid auf die *p*-Oxybenzoesäure wiederholt, einerseits um das von Limpricht und Fitze erhaltene Produkt mit unserem Phenoltrisazobenzol zu identifizieren, außerdem auch in der Überzeugung, daß die Benzol-azo-*p*-oxybenzoesäure sicher unter den Reaktionsprodukten entsteht.

---

[1]) Ann. d. Chem. **263**, 236 [1884].

[2]) Diese Berichte **40**, 2662 [1907].

Der Versuch hat unsere Erwartung bestätigt: bei der Einwirkung von Diazoniumchlorid auf die *p*-Oxybenzoesäure in sodaalkalischer Lösung erhielten wir neben Phenoldisazobenzol, das sich als Hauptprodukt bildet, eine geringe Menge der Benzolazo-*p*-oxybenzoesäure, die um so leichter zu charakterisieren war, als sie bereits auf anderem Wege erhalten wurde [1]).

Da das Phenoldisazobenzol in der kalten Sodalösung fast unlöslich ist, wurde nach der Einwirkung filtriert und aus dem Filtrate durch Salzsäure die Benzol-azo-*p*-oxybenzoesäure abgeschieden.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig erhält man sie in gelben Krystallen, die bei 220° schmelzen, mit konzentrierter Schwefelsäure Monazoreaktion geben (gelbe Lösung, die beim Verdünnen gelb bleibt und den Körper unverändert wieder abscheidet) und deren Zusammensetzung durch eine Analyse kontrolliert wurde.

0.0608 g Sbst.: 6.7 ccm N (21°, 720 mm).

$C_{13}H_{10}N_2O_3$. Ber. N 11.57. Gef. N 11.87.

Eine Probe davon wurde in bekannter Weise mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid acetyliert und lieferte das Acetylprodukt, das aus Chloroform-Alkohol in orangeroten Nadeln vom Schmp. 198—199° krystallisiert.

Beim Kuppeln in ätzalkalischer Lösung erhielten wir neben dem Phenoldisazobenzol, das in weitaus größerer Menge entstanden war, den bereits von Limpricht und Fitze beschriebenen Körper vom Schmp. 215°, der sich als Phenoltrisazobenzol erwies.

Da die genannten Autoren bei der Analyse Werte gefunden hatten, die auf einen Monazokörper stimmten, wurde, trotzdem ein Zweifel nicht vorhanden sein konnte, dennoch eine Analyse durchgeführt.

0.0795 g Sbst.: 14.9 ccm N (17°, 727 mm).

$C_{24}H_{18}N_6O$. Ber. N 20.68. Gef. N 20.7.

Auch die sämtlichen Reaktionen stimmen mit dem früher von uns dargestellten Präparat überein.

Zürich, Chem.-techn. Laboratorium des Polytechnikums.

---

[1]) K. Auwers und H. Röhrig, diese Berichte **30**, 993 [1897].

489. Rudolf Fabinyi und Tibor Széki: Über Dinitro- und Dibrom-2.2'-dioxy-dibenzalacetone.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Kgl. F.-J.-Universität zu Kolozsvár.]

(Eingegangen am 25. Juli 1907.)

Claisen und Ponder[1]), F. Haber[2]), St. v. Kostanecki und D. Maron[3]) haben das Verhalten einiger Verbindungen, die nach den Typen:

R.CH:CH.CO.CH:CH.R

und R.CH:CH.CO.CH:CH.R'

gebaut sind, gegen konzentrierte Schwefelsäure geprüft und die Gründe angegeben, weshalb das Studium solcher Körper wünschenswert erschien. Wir hielten es von Interesse, näher zu studieren, wie die am Kern befindlichen Nitrogruppen und Bromatome den Farbstoffcharakter solcher Verbindungen beeinflussen, die das komplexe Chromophor C:C.CO.C:C enthalten, symmetrisch gebaut sind, und in denen an beiden Ringen zwei in *o*-Stellung befindliche Wasserstoffatome durch Hydroxyle substituiert sind.

Bei der Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Salicylaldehyd auf 1 Mol.-Gew. Aceton in alkoholischer Lösung, unter Zugabe von konzentrierter Natronlauge, erhielt Fabinyi[4]) das Natriumsalz des 2.2'-Dioxy-dibenzalacetons und daraus mittels verdünnter Mineralsäuren das freie 2.2'-Dioxy-dibenzalaceton:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} (2).OH \\ (1)CH:CH.CO.CH:CH\,(1') \end{matrix} \begin{matrix} HO\,(2') \\ \end{matrix} > C_6H_4.$$

Analog dem Salicylaldehyd liefert der *m*(*v*)- und *m*(*a*)-Nitrosalicylaldehyd entsprechende Kondensationsprodukte. Arbeitet man mit *m*(*v*)-Nitrosalicylaldehyd nach der von Fabinyi für das 2.2'-Dioxy-dibenzalaceton gegebenen Vorschrift, so entsteht das

3.3'-Dinitro-2.2'-dioxy-dibenzalaceton,

$$NO_2(3)\,C_6H_3 < \begin{matrix} (2)OH \\ (1)CH:CH.CO.CH:CH(1') \end{matrix} \begin{matrix} HO\,(2') \\ \end{matrix} > C_6H_3\,(3')\,NO_2.$$

Zu seiner Darstellung werden 30 g *m*(*v*)-Nitrosalicylaldehyd und 6 g Aceton in 2 l Alkohol gelöst und mit einer Lösung von Natronhydrat in 20 g Wasser versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich rotgelb, und nach einiger Zeit beginnt die partielle Ausscheidung des in Natronlauge schwer löslichen Natriumsalzes des 3.3'-Dinitro-2.2'-dioxydibenzalacetons. Man läßt das Ganze eine Woche lang stehen und filtriert alsdann die kirschrote Flüssigkeit von

[1]) Ann. d. Chem. **223**, 142. [2]) Diese Berichte **24**, 617 [1891].
[3]) Diese Berichte **31**, 726 [1898]. [4]) Chem. Zentralbl. **1903**, I, 835.

den Krystallen ab. Das 3.3'-Dinitro-2.2'-dioxydibenzalaceton ist in Form seines Natriumsalzes in 40-proz. Alkohol löslich und fällt aus der Lösung durch Einleiten von Kohlensäure aus. Es ist zweckmäßig, den abfiltrierten Niederschlag nochmals mit Natronlauge und Alkohol aufzunehmen, die Lösung zu filtrieren und die freie Nitroverbindung durch Kohlensäure wieder auszufällen.

Das reine 3.3'-Dinitro-2.2'-dioxydibenzalaceton krystallisiert aus viel siedendem Alkohol in rein hellgelb gefärbten, feinen Nadeln, die bei 231—232° unter Zersetzung schmelzen.

0.1795 g Sbst.: 0.3764 g CO_2, 0.0612 g H_2O. — 0.2043 g Sbst.: 13.7 ccm N (19°, 733 mm).

$C_{17}H_{12}O_7N_2$. Ber. C 57.30, H 3.37, N 7.86.
Gef. » 57.18, » 3.78, » 7.44.

Die Verbindung ist in Alkohol, sowie auch in den anderen üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man eine tief gelblich-rote Färbung, welche auf Wasserzusatz verschwindet. Das Natriumsalz, aus 40-proz. Alkohol umkrystallisiert, bildet glänzend rubinrote, derbe Krystalle.

3.3-Dinitro-2.2'-diacetoxy-dibenzalaceton,

dargestellt durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Beim Umkrystallisieren aus heißem Eisessig scheidet sich das Diacetylprodukt in hellgelben Krystallen ab, welche unter Zersetzung zwischen 228—230° unscharf schmelzen.

0.1967 g Sbst.: 0.4133 g CO_2, 0.0669 g H_2O. — 0.1834 g Sbst.: 10.3 ccm N (21°, 734 mm).

$C_{21}H_{16}O_9N_2$. Ber. C 57.27, H 3.63, N 6.36.
Gef. » 57.30, » 3.77, » 6.17.

3.3'-Dinitro-2.2'-dibenzoyloxy-dibenzalaceton

stellt man nach der Schotten-Baumannschen Methode dar. Aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert, bildet es feine, gelbe Mikrokrystalle, welche bei 235—238° unter Zersetzung schmelzen.

0.2030 g Sbst.: 0.4876 g CO_2, 0.0665 g H_2O.

$C_{31}H_{20}O_9N_2$. Ber. C 65.95, H 3.54.
Gef. » 65.50, » 3.63.

Bei der Vereinigung des *m*(*α*)-Nitrosalicylaldehyds mit Aceton entsteht das

5.5'-Dinitro-2.2'-dioxy-dibenzalaceton,

$$NO_2(5)C_6H_3<\begin{matrix}(2)OH \\ (1)CH:CH.CO.CH:CH(1')\end{matrix}\begin{matrix}HO(2') \\ \end{matrix}>C_6H_3(5')NO_2.$$

Die Mengenverhältnisse waren bei seiner Darstellung genau dieselben, wie sie beim 3.3'-Dinitro-2.2'-dioxydibenzalaceton angegeben wurden. Nach zweiwöchigem Stehen werden die Krystalle auf dem Filter gesammelt, mit

wenig Wasser ausgewaschen und auf Tontellern abgepreßt. Behufs Reinigung wird die filtrierte Lösung des Natriumsalzes mit Kohlensäure behandelt und der Niederschlag aus ziemlich viel konzentriertem Alkohol umkrystallisiert. Die Krystalle besitzen citronengelbe Farbe und einen Schmelzpunkt von 212—214° (unter Zersetzung).

0.1701 g Sbst.: 0.3595 g CO_2, 0.0563 g H_2O. — 0.2304 g Sbst.: 0.4855 g CO_2, 0.0731 g H_2O. — 0.2432 g Sbst.: 16.8 ccm N (20°, 734 mm).

$C_{17}H_{12}O_7N_2$.	Ber.	C 57.30,	H 3.37,	N 7.86.
	Gef.	» 57.63, 57.46,	» 3.56, 3.52,	» 7.62.

Von den gebräuchlichen Lösungsmitteln wird dieser Körper entweder sehr schwer oder gar nicht gelöst. Auch aus Alkohol ist derselbe, wie das 3.3'-Dinitro-2.2'-dioxydibenzalaceton, sehr schwer umkrystallisierbar. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt ihn mit tief orangeroter Farbe auf. Das Natriumsalz besitzt dunkel rötlich-braune Farbe.

5.5'-Dinitro-2.2'-diacetoxy-dibenzalaceton.

Nach der üblichen Methode acetyliert, liefert das 5.5'-Dinitro-2.2'-dioxydibenzalaceton eine aus siedendem Eisessig in hellgelben Schuppen krystallisierende Acetylverbindung vom Schmp. 203°.

0.2025 g Sbst.: 0.4260 g CO_2, 0.0697 g H_2O. — 0.2085 g Sbst.: 12.7 ccm N (19°, 734 mm).

$C_{21}H_{16}O_9N_2$.	Ber.	C 57.27,	H 3.63,	N 6.36.
	Gef.	» 57.37,	» 3.85,	» 6.76.

Außer den oben angegebenen zwei Dinitro-2.2'-dioxydibenzalacetonen ist es uns gelungen, durch direktes Nitrieren des 2.2'-Dioxydibenzalacetons noch ein drittes Dinitro-2.2'-dioxydibenzalaceton darzustellen. Weil das so erhaltene Dinitroderivat mit keinem von den oben beschriebenen Körpern identisch ist, kann dasselbe aller Wahrscheinlichkeit nach als das

4.4'-Dinitro-2.2'-dioxy-dibenzalaceton,

$$NO_2(4)C_6H_3\begin{matrix}<(2)\,OH\\<(1)\,CH:CH.CO.CH:\end{matrix}\begin{matrix}HO(2')>\\CH(1')>\end{matrix}C_6H_3(4')NO_2$$

betrachtet werden. Dieses Dinitroderivat kann man auf folgende Weise darstellen:

14 g 2.2'-Dioxydibenzalaceton werden in ca. 200 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst und zu der erkalteten Lösung, unter fortwährender Eiskühlung und Bewegung, auf einmal ein Gemisch von 10 g konzentrierter Salpetersäure (1.40) und 30 g Eisessig zugegeben. Die Flüssigkeit erwärmt sich etwas, es tritt augenblicklich Rotfärbung und Trübung ein und nach einigen Minuten die Abscheidung einer voluminösen Krystallmasse. Diese wird abfiltriert, mit Wasser mehrmals gewaschen und auf Tonplatten getrocknet.

Der so erhaltene Körper bildet — aus Alkohol umkrystallisiert — sehr kleine Nädelchen, welche gegen 204° unter Zersetzung unscharf schmelzen. Die Farbe der Lösung der Krystalle in konzentrierter Schwefelsäure ist orangerot, in Alkali kirschrot.

Bei der Darstellung dieser Verbindung bildet sich auch ein höher nitriertes Produkt, welches in Alkohol unlöslich ist und daher von dem Dinitrokörper leicht getrennt werden kann. Wir kommen darauf noch später zurück.

Das Natriumsalz des 4.4'-Dinitro-2.2'-dioxydibenzalacetons ist dunkelrot.

0.2319 g Sbst.: 0.4901 g CO_2, 0.0737 g H_2O. — 0.1799 g Sbst.: 12.1 ccm N (21°, 731 mm).

$C_{17}H_{12}O_7N_2$. Ber. C 57.30, H 3.37, N 7.86.
Gef. » 57.63, » 3.53, » 7.44.

4.4'-Dinitro-2.2'-diacetoxy-dibenzalaceton.

Aus Eisessig umkrystallisiert, bildet es feine Blättchen, die bei 196° unter Zersetzung schmelzen.

0.1993 g Sbst.: 0.4175 g CO_2, 0.0675 g H_2O. — 0.2060 g Sbst.: 11.5 ccm N (15°, 728 mm).

$C_{21}H_{16}O_9N_2$. Ber. C 57.27, H 3.63, N 6.36.
Gef. » 57.13, » 3.76, » 6.25.

Läßt man auf die Eisessiglösung des 2.2'-Dioxydibenzalacetons konzentrierte Salpetersäure in der Wärme einwirken, so entsteht eine höher nitrierte Verbindung, und zwar das

Tetranitro-2.2'-dioxy-dibenzalaceton.

$$(NO_2)_2C_6H_2<^{(2)OH}_{(1).CH:CH.CO.CH:CH(1')}>^{HO(2')}C_6H_2(NO_2)_2.$$

Zu seiner Gewinnung löst man 2 g 2.2'-Dioxydibenzalaceton in 30 ccm Eisessig und versetzt diese Lösung allmählich — unter Kühlung — mit 5 ccm konzentrierter Salpetersäure (1.40). Nach der völligen Ausscheidung der Dinitroverbindung erwärmt man den ganzen Krystallbrei gelinde auf dem Wasserbade. Das Reaktionsgemisch zeigt anfangs eine intensiv orangegelbe Färbung, die während des Erwärmens bald in hellgelb übergeht, und nach einiger Zeit setzen sich am Boden des Gefäßes kleine, sehr feine, hellgelbe Nädelchen ab. Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit von den Krystallen abfiltriert, die Krystalle werden mit Wasser gut ausgewaschen und nach dem Trocknen aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert. In anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln sind sie größtenteils unlöslich. Auch in wäßrigen Alkalien erwies sich die Verbindung als unlöslich, doch wird sie dunkelrot gefärbt.

Sie löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit helloranger Farbe. Beim Erhitzen beginnt sie ungefähr von 240° ab sich gelb-

braun zu färben, und bei 260° wird sie völlig schwarzbraun. Am Platinblech erhitzt, schmilzt das Produkt zuerst zu einer dicken, schwarzen Schmiere, um später unter Feuererscheinung — viel Kohle hinterlassend — zu explodieren. Die trocknen Krystalle werden von dem Tageslicht leicht grün gefärbt.

0.2213 g Sbst.: 0.3720 g CO_2, 0.05 g H_2O. — 0.2427 g Sbst.: 27.2 ccm N (20°, 727 mm). — 0.2074 g Sbst.: 23 ccm N (18°, 726 mm).

$C_{17}H_{10}O_{11}N_4$. Ber. C 45.73, H 2.24, N 12.55.
Gef. » 45.84, » 2.55, » 12.26, 12.22.

5.5'-Dibrom-2.2'-dioxy-dibenzalaceton,

$$Br(5)C_6H_3<^{(2)OH}_{(1)CH:CH.CO.CH:CH(1')}{}^{HO(2')}>C_6H_3(5')Br.$$

Dieses Kondensationsprodukt haben wir aus 5-Bromsalicylaldehyd und Aceton unter analogen Bedingungen dargestellt, wie wir sie oben bei der Paarung der Nitrosalicylaldehyde mit Aceton angegeben haben.

Die Mengenverhältnisse waren die folgenden: 16 g 5-Bromsalicylaldehyd und 3 g Aceton wurden in 150 g Alkohol gelöst und zu der Lösung 18 g 50-proz. Natronlauge zugesetzt. Die Flüssigkeit färbt sich nach kurzer Zeit rot, und es scheidet sich das Natriumsalz des 5.5'-Dibrom-2.2'-dioxydibenzalacetons aus. Nach einwöchigem Stehen sammelt man die Krystalle und löst sie in sehr verdünnter Natronlauge.

Das aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure in Freiheit gesetzte 5.5'-Dibrom-2.2'-dioxydibenzalaceton wird aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so gelbe, kleine Krystalle, die bei 188° unter Zersetzung schmelzen.

0.1996 g Sbst.: 0.3503 g CO_2, 0.055 g H_2O. — 0.2152 g Sbst.: 0.1897 g AgBr.

$C_{17}H_{12}O_3Br_2$. Ber. C 48.11, H 2.83, Br 37.37.
Gef. » 47.86, » 3.06, » 37.50.

Das 5.5'-Dibrom-2.2'-dioxydibenzalaceton löst sich schwer in Benzol, leicht in siedendem Eisessig oder Alkohol und äußerst leicht in Aceton. In warmer, verdünnter Natronlauge ist es mit roter Farbe löslich, und nach dem Hinzufügen von etwas Alkohol krystallisiert das dunkel rötlich-braune Natriumsalz aus. Konzentrierte Schwefelsäure färbt die Krystalle der freien Verbindung rötlich-violett und löst sie mit kirschroter Farbe auf. Von konzentrierter Natronlauge werden sie blauviolett gefärbt.

5.5'-Dibrom-2.2'-diacetoxy-dibenzalaceton.

Dasselbe wurde mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt. Zur Analyse krystallisiert man es aus heißem Eisessig um. Die reine Acetylverbindung bildet gelbe Nädelchen, die bei 187—188° (unter Zersetzung) schmelzen.

0.2033 g Sbst.: 0.3694 g CO_2, 0.058 g H_2O. — 0.2480 g Sbst.: 0.1830 g AgBr.

$C_{21}H_{16}O_5Br_2$. Ber. C 49.60, H 3.14, Br 31.49.
Gef. » 49.55, » 3.16, » 31.22.

5.5'-Dibrom-2.2'-dimethoxy-dibenzalaceton.

Aus dem Natriumsalz durch Kochen mit Methyljodid in alkoholischer Lösung dargestellt. Aus Alkohol krystallisiert es in gelben Blättchen. Schmp. 137°.

0.2403 g Sbst.: 0.4461 g CO_2, 0.0791 g H_2O. — 0.2391 g Sbst.: 0.1989 g AgBr.

$C_{19}H_{16}O_3Br_2$. Ber. C 50.44, H 3.53, Br 35.39.
Gef. » 50.62, » 3.65, » 35.40.

5.5'-Dibrom-2.2'-diäthoxy-dibenzalaceton.

Aus dem Natriumsalz mit Äthyljodid erhalten. Gelbe Blättchen, in Äther, Alkohol löslich. Schmp. 131°.

0.2338 g Sbst.: 0.1845 g AgBr.

$C_{21}H_{20}O_3Br_2$. Ber. Br 33.33. Gef. Br. 33.58.

5.5'-Dibrom-2.2'-dibenzoyloxy-dibenzalaceton.

Nach der Schotten-Baumannschen Methode dargestellt. Aus Benzol umkrystallisiert, bildet es kleine, gelbe Krystalle, die bei 221° unter Zersetzung schmelzen.

0.1258 g Sbst.: 0.2718 g CO_2, 0.0371 g H_2O. — 0.2172 g Sbst.: 0.1294 g AgBr.

$C_{31}H_{20}O_5Br_2$. Ber. C 58.86, H 3.16, Br 25.13.
Gef. » 58.92, » 3.27, » 25.31.

Vor einigen Jahren haben wir bereits mehrere Derivate des 2.2'-Dioxydibenzalacetons dargestellt, und wir möchten an dieser Stelle noch einige der damals erhaltenen Produkte kurz anführen, um dieselben nicht verloren gehen zu lassen.

2.2'-Diacetoxy-dibenzalaceton. Krystallisiert aus siedendem Eisessig oder Alkohol in hellgelben Nadeln, die bei 128° schmelzen.

0.1347 g Sbst.: 0.3536 g CO_2, 0.0689 g H_2O.

$C_{21}H_{18}O_5$. Ber. C 72.00, H 5.14.
Gef. » 71.56, » 5.64.

2.2'-Dimethoxy-dibenzalaceton. Das Natriumsalz des 2.2'-Dioxydibenzalacetons liefert beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit etwas mehr als einem Mol.-Gew. Methyljodid das 2.2'-Dimethoxydibenzalaceton, welches aus Alkohol in glänzenden, gelben Blättchen vom Schmp. 124° krystallisiert.

0.1648 g Sbst.: 0.4610 g CO_2, 0.1056 g H_2O.

$C_{19}H_{18}O_3$. Ber. C 76.51, H 7.38.

Gef. » 76.27, » 7.10.

2.2'-Diäthoxy-dibenzalaceton. Aus dem Natriumsalz des 2.2'-Dioxydibenzalacetons und Methyljodid in ähnlicher Weise dargestellt. Glänzende, gelbe Blättchen, die bei 89° schmelzen.

0.1788 g Sbst.: 0.5119 g CO_2, 0.1064 g H_2O.

$C_{21}H_{22}O_3$. Ber. C 78.26, H 6.83.

Gef. » 78.08, » 6.61.

2.2'-Dibenzoyloxy-dibenzalaceton. Nach der Schotten-Baumannschen Methode dargestellt. Gelblich-weiße Krystalle. Schmp. 135°.

0.1867 g Sbst.: 0.5395 g CO_2, 0.0742 g H_2O.

$C_{31}H_{22}O_5$. Ber. C 78.48, H 4.64.

Gef. » 78.69, » 4.41.

Hrn. Dr. Áron Ferencz, der uns bei der Darstellung der beschriebenen Präparate auf das eifrigste unterstützt hat, sagen wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank.

Kolozsvár, Juli 1907.

490. L. Tschugaeff und W. Sokoloff: Über einige Komplexverbindungen des optisch-aktiven *l*-Propylendiamins.

[X. Mitteilung über Komplexverbindungen; aus dem Chemischen Laboratorium der Kais. Technischen Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 22. Juli 1907.)

Durch die Arbeiten von Biot, Gernez, Walden, Großmann u. a. ist seit längerer Zeit[1]) festgestellt worden, daß gewissen Salzen die Eigenschaft zukommt, das Drehungsvermögen optisch-aktiver hydroxylhaltiger Verbindungen in hohem Maße zu beeinflussen. Diese Eigenschaft wird neuerdings auf Komplexbildung zurückgeführt. Andererseits ist von J. H. van't Hoff der Gedanke ausgesprochen worden[2]), daß die eigentliche Ursache der in Frage kommenden drehungssteigernden Wirkung in der Bildung eigentümlicher cyclisch gebauter Körper zu suchen sei. Diese Ansichten sind seitdem von

[1]) Vergl. die Literatur in dem Werke H. Landolts: Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl. 1898.

[2]) J. H. van't Hoff: Die Lagerung der Atome im Raume. Braunschweig 1894, S. 113. A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, S. 139. Über den Einfluß der Ringbindung auf das Drehungsvermögen der organischen Verbindungen vergl. in dem eben zitierten Buche Werners S. 137 ff.

dem einen von uns[1]) weiter entwickelt und mit dem Verhalten einer Reihe cyclischer Komplexverbindungen in Beziehung gebracht worden.

Wir haben uns nun die Aufgabe gestellt, an einigen möglichst beständigen cyclisch gebauten Komplexverbindungen den Einfluß der Ringbindung auf das Drehungsvermögen näher zu verfolgen. Da derartige Verbindungen vor allem in den Metallderivaten gewisser organischer Diamine[2]) vorliegen, so haben wir uns entschlossen, mit dem Studium einiger Repräsentanten dieser Verbindungsklasse zu beginnen.

In dieser Mitteilung soll über die Ergebnisse kurz berichtet werden, welche wir bei der Untersuchung einiger Derivate des optisch-aktiven *l*-Propylendiamins[3]) erhielten.

Das zu unseren Versuchen benutzte Diamin haben wir uns nach dem Vorgang von Baumann[4]) aus der inaktiven[5]) Base durch 9—10-faches Umkrystallisieren des entsprechenden Bitartrats dargestellt. Der Schmelzpunkt des resultierenden Bitartrats lag schließlich bei 143° (Baumann fand 141°). Die aktive Base wurde sodann in das Chlorhydrat übergeführt, aus letzterem durch Kali in Freiheit gesetzt, sukzessive mit geschmolzenem Kalihydrat und mit Bariumoxyd getrocknet und schließlich über Natrium destilliert; Sdp. 121°.

Die Analyse des so gereinigten Präparats ergab auf die wasserfreie Base stimmende Zahlen.

0.0718 g Sbst.: 0.0943 g H_2SO_4 (Indicator: Methylorange).

Ber. OH-Ionen 45.87. Gef. OH-Ionen 45.55.

Folgende physikalische Konstanten[6]) wurden für dasselbe ermittelt:

$$d_4^{23} = 0.8633. \quad [\alpha]_D = -28.04^{\circ}. \quad [M]_D = -20.79^{\circ}.$$

---

[1]) L. Tschugaeff, Journ. für prakt. Chem. N. F. **75**, 153.

[2]) Der cyclische Bau dieser Verbindungen wird jetzt ziemlich allgemein (z. B. von S. Jörgensen und A. Werner) angenommen und läßt sich in viel überzeugenderer Weise begründen, als die Konstitution der im obigen erwähnten, von hydroxylhaltigen Körpern derivierenden Komplexverbindungen.

[3]) Die entsprechenden Verbindungen des racemischen Propylendiamins sind zum Teil bereits von A. Werner und seinen Schülern (Ztschr. f. anorgan. Chem. **21**, 201) dargestellt und beschrieben worden. Die Kobaltderivate des inaktiven Propylendiamins sind später von A. Werner, P. Pfeiffer und von ihren Schülern studiert worden.

[4]) Diese Berichte **28**, 1179 [1895].

[5]) Es wurde das käufliche Kahlbaumsche Präparat verwendet.

[6]) Die von Baumann (a. a. O.) dargestellte Linksbase zeigte ein wesentlich kleineres Drehungsvermögen und höheres spezifisches Gewicht:

$$[\alpha]_D = -20.96^{\circ}. \quad d_4^{24.3} = 0.91186.$$

Da Baumann die freie Base nicht analysiert zu haben scheint, so wäre es vielleicht möglich, daß er das Monohydrat des Propylendiamins in den Händen gehabt hat.

Zur näheren Charakteristik des *l*-Propylendiamins haben wir noch sein Chlorhydrat, $C_3H_6(NH_2)_2.2HCl$, und zwar durch Sättigen der wäßrig-alkoholischen Lösung der Base mit Salzsäure und Ausfällen mit Äther-Alkohol dargestellt.

Der Schmelzpunkt der analysenreinen, bei 100° getrockneten Substanz lag bei 240°. In wäßriger Lösung zeigte dieselbe schwache Linksdrehung:

$[\alpha]_D = -4.04°$. $[M]_D = -59.35°$. $(t = 25°, p = 19.92. d_4^{25} = 1.0575)$ [1].

Von den Komplexverbindungen des *l*-Propylendiamins haben wir in erster Linie die folgenden durch ihre große Beständigkeit sich auszeichnenden Platinderivate untersucht:

$$[Pt\,2\,Pn]Cl_2, \quad \left[Pt\,{Pn \atop 2\,NH_3}\right]Cl_2, \quad \left[Pt\,{Pn \atop En}\right]Cl_2, \quad \left[Pt\,{Pn \atop Tr}\right]Cl_2\ ^{2)}.$$

Wir erhielten diese Verbindungen durch Wechselwirkung von *cis*-Di-chlor-*l*-propylendiaminplatin, $[Pt\,Pn\,Cl_2]$ [3]) (bei Wasserbadwärme in wäßriger Lösung) mit den berechneten Mengen der entsprechenden Basen (*l*-Propylendiamin, bezw. Ammoniak, Äthylendiamin und Trimethylendiamin).

Die resultierende Flüssigkeit wurde in der Regel auf dem Wasserbade (event. in vacuo) eingeengt, mit starkem Alkohol bezw. Äther-Alkohol gefällt und durch Umkrystallisieren aus etwas verdünntem Weingeist gereinigt.

Auf ähnliche Weise haben wir auch die Palladiumverbindung $[Pd\,2\,Pn]Cl_2$ [4]) aus K_2PdCl_4 und *l*-Propylendiamin dargestellt. Schließlich haben wir noch ein Nickelderivat des *l*-Propylendiamins, $[Ni\,3\,Pn]Cl_2$, untersucht, welches sich durch einfaches Zusammenbringen der Komponenten in konzentrierter, wäßrig-alkoholischer Lösung leicht erhalten läßt. Die Reinheit der sämtlichen von uns untersuchten Verbindungen ist durch entsprechende Analysen kontrolliert worden. Die eingehende Beschreibung dieser Verbindungen soll an

---

[1]) Es bedeutet hierbei (ebenso wie im folgenden) p die Gewichtskonzentration, d das spez. Gewicht der Lösung, t die Temperatur, $[\alpha]_D = \frac{\alpha \,.\, 100}{l \,.\, p \,.\, d}$ das spezifische Drehungsvermögen und $[M]_D$ die Molekularrotation für die Natriumlinie D.

[2]) Pn = Propylendiamin, En = Äthylendiamin, Tr = Trimethylendiamin.

[3]) Diese Verbindung wurde durch Wechselwirkung von Kaliumplatinchlorür (5 g) mit *l*-Propylendiamin (1 g) in wäßriger (8—10-proz.) Lösung erhalten.

[4]) Als Zwischenprodukt tritt in diesem Falle das Analogon des Magnusschen Salzes, $[Pd\,2\,Pn]PdCl_4$, auf. Die schwer lösliche Verbindung läßt sich leicht auswaschen und wird dann mit der berechneten Menge Propylendiamin (1 Mol) weiter verarbeitet.

anderer Stelle nach dem Abschluß der ganzen von uns geplanten Arbeit erfolgen, und wir beschränken uns deshalb auf die Angabe der von uns ermittelten physikalischen Konstanten, welche in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt sind.

Substanz	p	d_4^{25}	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$\mu_{v=1000}$ [2])
l-Pn = $\begin{array}{l} CH_3.CH.NH_2 \\ \quad\;\;\, CH_2.NH_2 \end{array}$	—	0.8633 [1])	−28.04°	− 20.79°	—
$Pn.2HCl$	19.92	1.0575	− 4.04°	− 59.4°	—
$[Pt.2Pn]Cl_2$	16.61	1.0958	+ 46.37°	+ 192.0°	241.1
$\left[Pt\begin{array}{c}Pn\\2NH_3\end{array}\right]Cl_2$	17.47	1.1141	+ 25.17°	+ 94.14°	260.5
$\left[Pt\begin{array}{c}Pn\\En\end{array}\right]Cl_2$	19.08	1.1195	+ 24.07°	+ 96.28°	—
$\left[Pt\begin{array}{c}Pn\\Tr\end{array}\right]Cl_2$	13.09	1.0747 [3])	+ 23.60°	+ 97.70°	241.3
$[Pd.2Pn]Cl_2$	17.68	1.0772	+ 79.25°	+ 258.1°	247.1
$[Ni.3Pn]Cl_2 + 2H_2O$	11.04	1.0253	+ 14.13°	+ 54.9°	—

Bei der Durchsicht der in dieser Tabelle enthaltenen Daten tritt der Einfluß der Ringbindung auf das optische Drehungsvermögen in sehr deutlicher Weise hervor. Das reine l-Propylendiamin, ebenso wie sein Chlorhydrat (bezw. das l-Propylendiammoniumion) zeigen Linksdrehung; die sämtlichen cyclisch gebauten Komplexverbindungen der Base zeigen dagegen starke Rechtsdrehung.

Vergleicht man ferner die Molekularrotationen der einzelnen Verbindungen und zieht in erster Linie die Platinderivate in Betracht, so sieht man, daß die Rotationsgröße durch die Anzahl der Propylendiaminmoleküle im komplexen Molekül bestimmt wird [4]) und von der Natur der inaktiven Komponente annähernd unabhängig ist.

[1]) t = 23°.

[2]) $\mu_{v=1000}$ bedeutet die Molekularleitfähigkeit bei der Verdünnung von 1000 l. Die übrigen Bezeichnungen sind die früheren. Lösungsmittel: Wasser. t = 25°.

[3]) Die Messung an der Tripropylendiaminnickelverbindung ist bei Auerlicht ausgeführt worden.

[4]) Diese Beziehungen erinnern gewissermaßen an das bekannte Prinzip der optischen Superposition, namentlich wenn man die Verbindung 1 mit 2 und 3 vergleicht. Vergl. hierüber Guye und Gautier, Ztschr. für physikal. Chem. 58, 659 [1907].

1. $[Pt\,2Pn]\,Cl_2\,.\,[M]_D = 2 \times 96.0^0$.
2. $\left[Pt\,{Pn \atop En}\right]Cl_2\,.\,[M]_D = 96.28^0$.
3. $\left[Pt\,{Pn \atop Tr}\right]Cl_2\,.\,[M]_D = 97.70^0$.
4. $\left[Pt\,{Pn \atop 2\,NH_3}\right]Cl_2\,.\,[M]_D = 94.14^0$.

Wie leicht ersichtlich, macht die Molekularrotation der Verbindung 1 (mit 2 Pn-Molekülen) fast genau das zweifache der entsprechenden Größe der drei letzten Verbindungen aus[1]).

Vergleicht man andererseits die Platinkomplexe mit denjenigen der beiden anderen Metalle, Pd und Ni, so sieht man sofort, daß die chemische Natur des Metallatoms (Zentralatom nach A. Werner) auf die numerische Größe des Drehungsvermögens ebenfalls einen sehr merklichen Einfluß auszuüben vermag.

In unserem Falle kommt die bedeutendste drehungssteigernde Wirkung dem Palladiumatom, die geringste dem Nickelatom zu.

Diese Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt. Vor allem sollen entsprechende Versuche angestellt werden, um das optische Verhalten cyclischer und nicht cyclischer Komplexverbindungen unter einander vergleichen zu können.

Moskau, im Juni 1907.

---

491. O. Anselmino: Isomerie bei Schiffschen Basen.

(Eingegangen am 20. Juli 1907.)

In einer früheren Mitteilung[2]) habe ich gezeigt, daß das Anil des *p*-Homosalicylaldehyds in zwei Formen auftritt, einer gelben und einer roten, die durch Krystallisation bei bestimmten Temperaturen beliebig in einander übergeführt werden können, und daß ferner die Umwandlung der trocknen Substanz wohl von gelb in rot durch Wärmezufuhr möglich ist, daß aber nicht durch extreme Kälte das rote Produkt gelb wird.

Ebenso wie Wärme wirkt auch Druck; versucht man z. B. aus der gelben Substanz Pastillen zu pressen, so erhält man je nach dem

---

[1]) Ob auch bei Pd- und Ni-Verbindungen ähnliche Beziehungen vorhanden sind, konnten wir vorläufig nicht ermitteln, da es uns noch nicht gelang, von diesen Metallen gemischte Komplexverbindungen abzuleiten.

[2]) Diese Berichte **38**, 3989 [1905].

angewandten Druck und der Zeit rote oder rot und gelb gefleckte Pastillen oder gelbe, die im Innern rote Nadeln zeigen, oder im besten Fall ganz gelbe Pastillen, die aber nach kurzer Zeit auch rot werden. Wenn man Apparat und Substanz in Kohlensäure-Äther-Brei kühlt und die ganze Preßoperation sich langsam in diesem Kältegemisch vollziehen läßt, so wird das Resultat nicht geändert. Gerade weil der lediglich durch Druck bewirkte Übergang der einen in die andere Modifikation von einem auffälligen Farbenwechsel begleitet ist, möchte ich dieses Phänomen als einen leicht ausführbaren Vorlesungsversuch zur Demonstration des Prinzips des kleinsten Zwangs empfehlen.

Zur Aufklärung des Isomeriefalles handelte es sich zunächst darum, festzustellen, ob hier ein Fall von Polymorphie vorliegt oder von chemischer Isomerie. Bei polymorphen Substanzen unterscheidet man zwei Fälle, Monotropie und Enantiotropie. In Lösung ist das Anil enantiotrop, jedoch hat man, soviel mir bekannt ist, den Begriff der Polymorphie oder Enantiotropie nie auf gelöste Substanzen angewandt. In festem Zustand dagegen läßt sich das Anil nur in einer Richtung umwandeln, es ist also als monotrop anzusehen. Da aber die Ursache der Monotropie allgemein darin zu suchen ist, daß der Schmelzpunkt unter dem Umwandlungspunkt liegt, und da dieses Kriterium bei dem Anil nicht zutrifft, so ist es ziemlich sicher, daß hier keine Polymorphie, sondern eine chemische Isomerie vorliegt. Für diesen Schluß mußten denn Beweise erbracht werden; die Untersuchung erstreckte sich auf die Bestimmung physikalischer Konstanten, auf die Darstellung von Umwandlungsprodukten und auf die krystallographischen Beziehungen.

Dichte.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts wurde mit etwa 10 g Substanz und Wasser in einem 50 ccm fassenden Pyknometer vorgenommen. Es war äußerst schwierig, die anhängende Luft zu entfernen; ich führte deshalb die Bestimmungen nicht innerhalb eines größeren Temperaturintervalls aus, obwohl sich ja auch dadurch der Umwandlungspunkt erkennen ließ.

Ich fand für	gelb	rot
$D_{17.1^0}$	1.243	1.262
$D_{17.1^0}$	1.243	1.263
$D_{19.2^0}$	1.242	1.257
$D_{19.8^0}$	1.242	1.256.

Löslichkeit.

Die Bestimmung der Löslichkeit in 95-proz. Alkohol geschah nach der Methode von Pawlewski[1]).

[1]) Diese Berichte **32**, 1040 [1889].

Unterhalb 33° bekommt man dieselben Werte, einerlei ob man von gelber oder von roter Substanz ausgeht, einerlei ob man Krystalle und Lösungsmittel bei der betreffenden Temperatur zusammenbringt, oder ob man von einer wärmeren übersättigten Lösung ausgeht. Dasselbe gilt von Temperaturen über 34°. Bis zu 33° steigt die Löslichkeitskurve regelmäßig an, zwischen 33° und 34° hört diese Regelmäßigkeit auf, über 34° läßt sich wieder ein gleichmäßiges Ansteigen, aber in anderem Verhältnis beobachten.

In der folgenden Tabelle gebe ich die gefundenen Werte, die zwischen 32° und 35° ein undeutliches Bild geben. Erst wenn die Löslichkeitsversuche zwischen diesen Temperaturen wiederholt sind, wird sich entscheiden lassen, ob es, wie es den Anschein hat, zwei getrennte Kurven sind, oder ob es eine, und dann geknickte, Kurve ist.

Temp.	Konzentration	Temp.	Konzentration	Temp.	Konzentration
11.8	1.54	31.8	5.50	34.4	6.63
13.4	1.59	32.4	5.68	37.4	8.66
18.6	2.53	32.8	5.75	38.0	9.05
22.4	3.24	33.2	6.33	39.2	9.50
26.8	4.42	33.4	5.98	43.0	10.81
29.4	4.98	33.6	6.40	46.7	14.85
29.8	5.12	34.2	6.26	50.0	24.70
31.2	5.17				

In dem Gemisch beider Formen ließ sich durch kein Lösungsmittel eine konstante Temperatur erreichen; es stellt sich kein Gleichgewicht ein, und eine Bestimmung des Umwandlungspunktes auf diesem Wege ist nicht möglich.

Lösungswärme.

Die Substanz wurde in je 100 g Benzol gelöst und die Temperaturerniedrigung beobachtet.

1.995 g gelber Sbst. bewirkten eine Erniedrigung von 0.94°
2.146 » » » » » » » 0.97°
2.138 » roter » » » » » 0.85°
2.212 » » » » » » » 0.86°.

Die Lösungswärme für 1 g Sbst. in 100 g Benzol ist demnach, da der Wasserwert des Apparates annähernd 82 cal betrug, für gelb 38.05 cal, für rot 32.23 cal, und die spezifische Umwandlungswärme der roten Substanz in die gelbe beim Auflösen in Benzol ist 5.82 cal.

Der umgekehrte Versuch, die Bestimmung der Umwandlungswärme von gelb in rot, steht noch aus.

Absorptionsspektrum.

Eine heiße Lösung der roten oder der gelben Substanz löscht violett und teilweise grün aus vom Skalenteil 19.7 ab (D-Linie = 16); eine entsprechende kalte Lösung von 18.8 ab. Beim Abkühlen der heißen Lösung sieht man die Auslöschung langsam zurückgehen.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, daß man aus beiden Substanzen nur eindeutige Lösungen erhält, und zwar ist unter 33° der gelbe Körper gelöst und über 34° der rote. Nach diesem Gesichtspunkt wurden denn auch die Versuche, verschiedene Umwandlungsprodukte zu erzielen, angestellt; die einzelnen Reaktionen wurden bei oder unter 20° und bei oder über 40° ausgeführt.

Ich mache jedoch wiederholt darauf aufmerksam, daß auch aus kalten Lösungen durch Impfen oder durch sehr langsame Krystallisation die rote Form gewonnen werden kann; auch kommt es vor, daß die gelbe und die rote Substanz neben einander aus derselben, aber dann nur kalten Lösung auskrystallisieren.

Acetylierung und Benzoylierung. Die Einwirkung von Acetylchlorid verläuft bei beiden Temperaturen gleichartig: nach wenigen Sekunden scheidet sich aus der Reaktionsflüssigkeit ein gelber Krystallbrei ab, der aus dem Chlorhydrat des Anils besteht; es schmilzt bei 205°, die analytischen Daten sind in der ersten Mitteilung enthalten. Schwache Sodalösung oder Natriumacetat liefern daraus das Anil zurück.

Energischere Einwirkung von Acetylchlorid spaltet das Anil, es wurden Acetanilid, das Acetat des Oxyaldehyds und die Triacetylverbindung erhalten.

Bei der Kondensation des acetylierten Aldehyds mit Anilin bekam ich den freien Aldehyd und Acetanilid, also zu gleicher Zeit trat Verseifung und Wanderung der Acetylgruppe ein und Spaltung.

Essigsäureanhydrid lieferte bei jeder Methode in der Kälte Acetanilid. Beim Kochen des Anils mit Acetanhydrid und nachherigem Eingießen in Wasser erhält man dagegen ein neues Reaktionsprodukt, das *O*-Acetat des Anils, das noch ein Molekül Essigsäure gebunden hält, aber nicht in der Form eines essigsauren Salzes, denn Soda und Natronlauge verändern den Körper nicht, wenigstens nicht in kurzer Zeit. Ammoniakgas, in die benzolische Lösung eingeleitet, ist ohne Einwirkung. Bei tagelangem Einwirken oder beim Erwärmen verseifen und spalten die Laugen, man erhält Acetanilid und den freien Aldehyd. Läßt man das Acetylierungsprodukt mit Wasser angerieben oder auch nur längere Zeit an der feuchten Luft stehen, so tritt nur Spaltung, keine Verseifung ein, man bekommt das *O*-Acetat des Aldehyds und Acetanilid.

Dieselben Resultate wie mit Acetylchlorid erzielt man auch mit Benzoylchlorid, entweder bekommt man das Chlorhydrat oder Benzanilid und den benzoylierten Aldehyd.

Methylierung. Dieses Ziel konnte nur mit Dimethylsulfat erreicht werden. Ich löste die Anile in absolutem Alkohol, der die einem Molekül entsprechende Menge Natrium enthielt, gab die mole-

kulare Menge Dimethylsulfat zu und ließ das Gemisch bei der betreffenden Temperatur zwei Tage stehen. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels bekam ich bei dem kalten Versuch gelbgrüne Schuppen, die sich als unverändertes Anil erwiesen; bei dem anderen Versuch ergab sich, daß das Anil teilweise in den Methyläther verwandelt war. Eine Wiederholung, bei der das kalte Reaktionsgemisch, das gelbe Anil, etwa zehn Wochen im zugeschmolzenen Rohr stehen blieb, fiel ebenso aus.

Zur Identifizierung der aus dem roten Anil gewonnenen Substanz wurde der Methyläther des Aldehyds mit Anilin kondensiert.

Einwirkung von Phenylisocyanat. Wenn man die gelbe Substanz fein gepulvert in Phenylisocyanat einträgt, so löst sie sich leicht darin auf, und nach ganz kurzer Zeit erstarrt die ganze Flüssigkeit. Es hat sich ein gut krystallisiertes Urethan ausgeschieden, das sich aus Ligroin leicht umkrystallisieren läßt und bei 89.5° schmilzt. Es wurde bereits in der ersten Mitteilung beschrieben.

Löst man die rote Substanz in Phenylisocyanat von 50° und läßt dann etwa eine Stunde stehen, so bekommt man beim Abkühlen ein zerreibliches, bernsteingelbes Harz, das sich wegen der Bildung von Diphenylharnstoff schwer unzersetzt reinigen läßt. Die Analysen ergaben rund 1% weniger Stickstoff als sich für ein Urethan berechnet.

Einwirkung von Methylmagnesiumjodid. Nach einer Mitteilung von Busch und Rinck[1]) verläuft die Reaktion zwischen Organomagnesiumverbindungen und Schiffschen Basen durchweg glatt, es resultieren sekundäre Basen der Form .CHR.NH.. Um so auffallender war es, daß mir mit dem Anil diese Reaktion nicht gelingen wollte. Die weitere Untersuchung ergab, daß bei Temperaturen bis 30° unverändertes Anil wiedergewonnen wird, daß aber über 40° die Grignardsche Reaktion eintritt. Dabei ist die äußere Erscheinung bei beiden Temperaturen dieselbe, jeder Tropfen der einfallenden Anillösung ruft in der Magnesiumlösung eine rote Wolke hervor, die sich rasch löst.

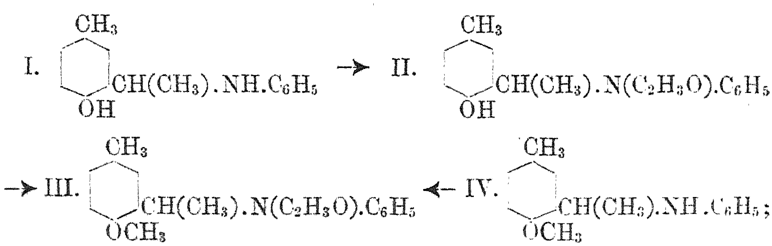
Das gelbe Anil läßt sich also nicht umwandeln, während das rote Anil nach der Grignardschen Methode reagiert. Ebenso leicht reagiert der Methyläther des (roten) Anils, wobei aber äußerlich keine Reaktion wahrnehmbar ist.

Dieselben Verhältnisse finden sich wieder bei dem Anil des Salicylaldehyds; das Anil selbst, das nur in einer gelben Form bekannt ist, reagiert nicht, der Methyläther glatt. Um aber eine Gesetzmäßig-

[1]) Diese Berichte **38**, 1761 [1905].

keit im Verhalten der Oxybenzyliden-Aniline bei der Kondensation mit Organomagnesiumverbindungen feststellen zu können, müssen die Versuche erweitert, event. auch auf die Phenylhydrazone von Oxyaldehyden ausgedehnt werden.

Um den Beweis zu liefern, daß das Grignard-Produkt des roten Anils (I) mit dem Grignard-Produkt des methylierten Anils (IV) in Beziehung steht, versuchte ich letztere Verbindung durch Methylieren



von I darzustellen, was mir aber mißlang; durch Acetylierung der Verbindung IV und durch Methylierung der Verbindung II erhielt ich dagegen beide Male eine Substanz, die der Analyse nach Verbindung III darstellt.

Reduktionsprodukte. Je nach der Art der Reduktion erhält man verschiedene Produkte, über die ich, da sie zur Aufklärung der Isomerie nicht beitragen, später berichten werde.

Salze. Gelegentlich der Acetylierungsversuche wurde schon mitgeteilt, daß sich bei beiden in Betracht kommenden Temperaturen stets dasselbe salzsaure Salz bildet; bei vielen Versuchen hatte die Verbindung immer denselben Farbenton. Ebenso ist es mit dem schwefelsauren Salz. Das Pikrat dagegen läßt sich, wie es auch zu erwarten war, da es ja kein Salz, sondern ein Additionsprodukt vorstellt, in zwei verschiedenen Tönen erhalten, goldgelb aus kalten und orange oder gelbbraun aus warmen Lösungen.

Aus Vorstehendem ergibt sich also, daß nicht nur die physikalischen Konstanten, sondern auch das chemische Verhalten beider Modifikationen Verschiedenheiten aufweisen, auf Grund derer man die Frage einer Polymorphie außer acht lassen darf und die Ursache der Isomerie in einer Verschiedenheit der Struktur oder wenigstens der räumlichen Anordnung suchen muß.

Beide Modifikationen haben eine intakte Phenolgruppe, sind aber indifferent gegen Natronlauge; beide werden durch Säuren und bei energischer Behandlung mit Lauge gespalten. Beide geben identische Salze und bei vorsichtiger Reduktion dieselben Reduktionsprodukte.

Verschieden ist dagegen die Farbe der Pikrate, und einige Reagenzien wirken verschieden auf die gelbe und die rote Substanz ein.

Das rote Anil läßt sich mit Dimethylsulfat in einen Methyläther überführen, das gelbe nicht; das rote Anil reagiert normal mit Methylmagnesiumjodid, bei dem gelben nur die Phenolgruppe. Verschieden ist ferner die Einwirkung von Phenylisocyanat, wenn auch das aus dem roten Anil entstehende Urethan nicht mit der wünschenswerten Sicherheit als solches erkannt ist. In der Konstitution scheinen alle gelben Anile gleich zu sein, wie aus der Grignardschen Reaktion hervorgeht, während das rote Anil mehr mit der Konfiguration der Äther übereinstimmt. Dieser Schluß findet noch eine Stütze durch die krystallographischen Untersuchungen. Hr. Dr. F. M. Jaeger in Zaandam hatte die Freundlichkeit, die krystallographische Untersuchung einiger Anile und deren Derivate auszuführen. Von den Ergebnissen dieser Arbeit, wofür ich auch an dieser Stelle Hrn. Dr. Jaeger verbindlichst danke, sei nur kurz hervorgehoben (die einzelnen Messungen weiter unten), daß das gelbe Anil und das Anil aus Salicylaldehyd in vieler Hinsicht ziemlich nahe verwandt sind, und andererseits entsprechen in vielen Punkten die Krystalle des roten Anils denen des Methyläthers und dem Anil aus Anisaldehyd.

Hr. Dr. Jaeger hat auch weitere Untersuchungen in physikalisch-chemischer Richtung in Aussicht gestellt, die meine Versuche ergänzen sollen.

Die rote und gelbe Modifikation sind von H. Traube und F. Schmeling[1]) eingehend in krystallographischer Hinsicht studiert worden. Die früher als orientierende Messungen gegebenen Zahlen und deren Deutung erfahren dadurch einige Änderungen; bezüglich der Umwandlung der gelben in die rote Form wurde die interessante Tatsache festgestellt, daß sich die Paramorphose nach zwei verschiedenen krystallographischen Gesetzen vollziehen kann.

Schließlich sei noch erwähnt, daß auch das Anil des Salicylaldehyds und das des Anisaldehyds in zwei festen, krystallographisch verschiedenen Formen vorkommen.

o-Oxy-*m*-methyl-benzyliden-anilin. I. Gelbe Modifikation. Krystallform rhombisch-holoedrisch (bipyramidal). a : b : c = 0.3732 : 1 : 0.4228. Formen: b = {010}; q = {011}; r = {101}; s = {102}. (010) : (011) = 67° 5′, (101) : (10$\bar{1}$) = 82° 53′, (102) : (10$\bar{2}$) = 121° 25′, (011) : (0$\bar{1}$1) = 45° 20′. Auf {010} feine Streifung parallel 010/011. Leicht spaltbar nach {100} und {001}. Die Ebene der optischen Achsen liegt im Makropinakoid. Charakter der Doppelbrechung positiv.

II. Rote Modifikation. Krystallform monoklin-holoedrisch (prismatisch). a : b : c = 1.5709 : 1 : 0.6330. β = 105° 50′. Formen: b {010}; c = {001}; p = {110}; q = {011}. (110) : (1$\bar{1}$0) = 26° 16′, (010) : (011) = 57° 40′,

[1]) Friedrich Schmeling, Phil. Diss., Greifswald 1906.

(110):(011) = 69° 45', (001):($\bar{1}$10) = 105° 50'. Auf {010} und {100} bemerkt man eine Streifung im Sinne der Klinoachse. Leicht spaltbar nach {010} und {001}. Ebene der optischen Achsen senkrecht zum Klinopinakoid. Die erste Bisectrix bildet mit der Vertikalachse einen Winkel von 44° 12'. In verdünnter Thouletscher Lösung von mittlerem Brechungsindex der Krystalle wurde auf {100} gemessen:

$$2\,Va_{Na} = 14^0\,4'.$$

Charakter der Doppelbrechung negativ.

Pikrate. Beim Vermischen äquimolekularer Mengen von gelöstem Anil und gelöster Pikrinsäure scheidet sich aus kalter Lösung ein goldgelbes Krystallpulver aus, aus warmer ein orangerotes. Durch Krystallisation aus heißem Alkohol erhält man schillernde Blättchen, die bei 196° schmelzen. Bei langsamem Erhitzen der hellen Modifikation färbt sich diese zwischen 160° und 170° orange.

Acetylierungsprodukt des *o*-Oxy-*m*-methylbenzyliden-anilins.

Nach mehrstündigem Kochen des Anils mit Essigsäureanhydrid und nachherigem Eingießen in Wasser erhält man ein *O*-Acetat, das außerdem ein Molekül Essigsäure fest gebunden enthält. Aus Ligroin oder Petroläther weiße Warzen oder Rosetten kleiner Nädelchen vom Schmp. 101°.

0.2197 g Sbst.: 8 ccm N (13°, 749 mm). — 0.1840 g Sbst.: 6.7 ccm N (15°, 761 mm). — 0.1417 g Sbst.: 0.3586 g CO_2, 0.0799 g H_2O. — 0.1200 g Sbst.: 0.3042 g CO_2, 0.0676 g H_2O.

$C_{18}H_{19}O_4N$. Ber. C 69.02, H 6.07, N 4.46.
Gef. » 69.02, 69.13, » 6.28, 6.26, » 4.24, 4.27.

Methyläther des *o*-Oxy-*m*-methylbenzyliden-anilins.

In schlechter Ausbeute durch Behandeln des Anils mit Dimethylsulfat bei 40°, glatt aus dem methylierten Aldehyd und Anilin. Aus Petroläther in schönen, weißgelben, sehr durchsichtigen und platten Krystallen vom Schmp. 70°. Spez. Gewicht 1.166. Unlöslich und beständig in Alkali; wird durch Säuren sofort unter Gelbfärbung zerlegt.

Monoklin-prismatisch. a : b : c = 1.2792 : 1 : 1.0509. β = 76° 59⅓'. Formen: c = {001}; m = {110}; q = {011}; r = {$\bar{1}$01}. Der Habitus ist tafelig nach {001}, keine deutliche Spaltbarkeit. (001):(011) = 45° 39', (001):(110) = 81° 54', (110):(1$\bar{1}$0) = 102° 31'.

0.2076 g Sbst.: 11.2 ccm N (17°, 768 mm).

$C_{15}H_{15}ON$. Ber. N 6.22. Gef. N 6.33.

o-Oxy-*m*-methyl-*α*-anilidoäthyl-benzol (Formel I auf S. 3470). Durch Einwirkung einer warmen, benzolischen Lösung des Anils auf

eine siedende ätherische Lösung von zwei Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid, Zersetzen mit Wasser und Ausäthern. Aus Ligroin farblose, fast rechteckige Blättchen, Schmp. 98°. Spez. Gewicht 1.107.

Monoklin-prismatisch. a : b : c = 0.2682 : 1 : 0.7254. $\beta = 85^0 47'$. Formen: b = {010}; m = {110}; a = {100}; q = {011}; s = {012}; c = {001}. Dünntafelig nach {010}. (010) : (110) = 75° 1½', (010) : (011) = 54° 7', (100) : (011) = 86° 35'. Spaltbar nach {001}.

0.2596 g Sbst.: 13.8 ccm N (19°, 771 mm).

$C_{15}H_{17}ON$. Ber. N 6.17. Gef. N 6.21.

o-Methoxy-*m*-methyl-*α*-anilidoäthyl-benzol (Formel IV). Aus Methylmagnesiumjodid und dem methylierten Anil. Aus Petroläther glasglänzende, stark lichtbrechende Krystalle. Schmp. 78°. Spez. Gewicht 1.098.

Rhombisch-bipyramidal. a : b = 0.3301 : 1. Formen: c = {001}; a = {100}; b = {010}; m = {110} (klein). (100) : (110) = 18° 16', (110) : (010) = 71° 44'. Gut spaltbar nach {100} und {010}. Die optische Achsenebene ist {010}, mit der b-Achse als 1. Bisectrix. Kleine Achsenwinkel, starke Dispersion: $\varrho > v$. Der scheinbare Achsenwinkel in Öl (1.54) ist für rotes Licht ca. 40° und für violett ca. 25°.

0.1898 g Sbst.: 9.4 ccm N (19°, 772 mm).

$C_{16}H_{19}ON$. Ber. N 5.81. Gef. N 5.78.

o-Oxy-*m*-methyl-*α*-acetanilidoäthyl-benzol (Formel II). Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht aus dem Grignard-Produkt des roten Anils ein Diacetat, das aber nicht fest werden will. Durch Verseifen mit alkoholischer Natronlauge bekommt man das Monacetat, das aus Ligroin in Warzen krystallisiert und bei 123° schmilzt.

0.2638 g Sbst.: 11.4 ccm N (10°, 772 mm).

$C_{17}H_{19}O_2N$. Ber. N 5.04. Gef. N 5.26.

o-Methoxy-*m*-methyl-*α*-acetanilidoäthyl-benzol (Formel III) entsteht entweder aus der vorigen Verbindung durch Methylierung oder aus der zweitletzten Verbindung durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid. Beide Male erhält man einen Sirup von der Farbe und Konsistenz des frischen Honigs.

0.3830 g Sbst.: 17.2 ccm N (15°, 768 mm).

$C_{18}H_{21}O_2N$. Ber. N 4.95. Gef. N 5.32.

o-Oxybenzyliden-anilin (Salhydranilid) ist schon mehrfach beschrieben, und die Krystalle sind von Duparc[1]) gemessen. Auch dieses Anil läßt sich in zwei festen Formen erhalten.

[1]) Ann. d. Chem. **266**, 140 [1891].

I. Aus Methylalkohol große, gelbe, platte Krystalle, Schmp. 50.5°; spez. Gew. 1.087. Rhombisch-bipyramidal. a : b : c = 0.4729 : 1 : 0.2188. Formen: o = {111}, groß, und b = {010}, klein; m = {130}, fehlt meistens. (111) : ($\bar{1}$11) = 22° 28½'; (111) : ($\bar{1}$11) = 48°39'. Keine deutliche Spaltbarkeit.

II. Durch Umkrystallisieren der eben beschriebenen Form aus Ligroin erhält man meist die langen Nadeln der zweiten Modifikation, spez. Gew. 1.184. Monoklin-prismatisch. a : b = 2.4641 : 1; β = 26° 2½'; schlecht meßbar. (110) : (110) = 47°, 15'; (110) : (001) = 52° 25'; (110) : (001) = 26° 2½'. Starke Lichtbrechung.

Der Methyläther des Salhydranilids ist flüssig, erstarrt in einer Kältemischung und siedet unzersetzt bei 330—334°.

α-Anilido-o-äthylanisol entsteht aus voriger Verbindung mit Hilfe von Methylmagnesiumjodid; es krystallisiert aus Petroläther in schlecht ausgebildeten, nur annähernd meßbaren Krystallen in Form von Säulen mit rhombischem Querschnitt. Schmp. 46°; spez. Gew. 1.141.

Rhombisch-bipyramidal. a : b : c = 0.884 : 1 : 0.465. t = {110}; m = {320}; p = {210}; n = {520}; q = {011}. Langprismatisch nach der c-Axe. (110) : ($\bar{1}$10) = 97° 4'; (011) : (0$\bar{1}$1) = 49, 51'. Keine deutliche Spaltbarkeit.

0.1386 g Sbst.: 7.6 ccm N (19°, 774 mm).

$C_{15}H_{17}ON$. Ber. N 6.17. Gef. N 6.42.

p-Methoxybenzal-anilin, Anishydranilid, Anisal-anilin. Bei der Krystallisation aus Ligroin beobachtet man auch hier das Auftreten zweier Formen[1]), zunächst scheiden sich dünne Blättchen aus, die allmählich in große Prismen übergehen, von diesen aufgezehrt werden. Der Schmelzpunkt beider liegt bei 63°.

I. Form: farblose, papierdünne, nicht meßbare, rechteckige Blättchen. Parallel der Längsrichtung sieht man im konvergent polarisierten Licht einen schwarzen Balken.

II. Form: farblose, gut entwickelte, sehr durchsichtige Krystalle. Monoklin-prismatisch. a : b : c = 1.5745 : 1 : 0.8063. β = 65°, 21'. Formen: c = {001}; q = {011}; r = {$\bar{2}$01}; o = {$\bar{2}$11}; m = {110}; a = {100}. Die Form {110} ist vorherrschend, die Krystalle sind langprismatisch nach der c-Axe. Einige Winkelwerte: (001) : (100) = 65°21'; (001) : (011) = 36° 14'; (110) : (1$\bar{1}$0) = 110° 6½'. Vollkommen spaltbar nach {001}, spez. Gew. 1.165.

Greifswald, Chemisches Institut.

---

[1]) Vergl. Ott, Monatshefte **26**, 340 [1905].

492. R. Baumert: Zur vereinfachten Verbrennungsmethode nach Dennstedt.

[Aus dem Landw.-techn. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 29. Juli 1907.)

Bei der von Dennstedt angegebenen Verbrennungsart machte ich die Beobachtung, daß bei Substanzen, die schwer verbrennbare Gase entwickeln, die Verbrennung leicht mißrät. In der nachfolgenden Modifikation glaube ich eine Methode gefunden zu haben, die einfacher und billiger ist.

1. Verwende ich denselben Ofen wie Professor Dennstedt, aber Röhren vom Durchmesser der gewöhnlichen Verbrennungsröhren, 18 mm; natürlich demgemäß auch Einsätze (11 mm) und Schiffchen von geringerem Umfang.

2. An Stelle des Platinquarzes verwende ich, wie bereits von E. Lippmann, Wien, angegeben ist, bei nicht halogenhaltigen Substanzen Kupferoxydasbest, bei halogenhaltigen Platinasbest. An Stelle des Bleisuperoxyds brauche ich Bleisuperoxydasbest und an Stelle von molekularem Silber Silberasbest.

3. Zur Absorption verwende ich dieselben Apparate wie Professor Dennstedt.

Die Herstellung der genannten Präparate geschieht wie folgt:

Für alle Präparate dient weicher, langfaseriger Asbest.

Kupferoxydasbest.

Man tränkt in einer Porzellanschale Asbest mit einer 10-prozentigen Lösung von Kupfernitrat, trocknet auf dem Wasserbade und glüht die Masse dann in einem eisernen Tiegel. Durch Zerdrücken zwischen den Fingern macht man sodann den etwas zusammengebackenen Asbest wieder locker.

Platinasbest (1.5 %).

10 Teile Asbest tränkt man mit einer Lösung von 0.34 g Ammoniumplatinchlorid, trocknet und glüht sodann.

Bleisuperoxydasbest.

Man rührt in einem Mörser reines Bleisuperoxyd mit Wasser zu einem dünnen Brei an, bringt so viel Asbest hinein, daß er beim Durchrühren von der Masse gut durchdrungen wird und trocknet sodann im Wasserbade und Trockenschranke.

Silberasbest (20 %).

10 Teile Asbest tränkt man mit einer Lösung von 3.1 g Silbernitrat in Wasser, die man mit so viel Ammoniak versetzt hat, daß

der entstehende Niederschlag sich gerade wieder löst. Man trocknet, bringt die Masse in ein Rohr von Kaliglas und reduziert in der Glühhitze im Wasserstoffstrom.

Bildung der Asbestschichten im Verbrennungsrohr.

Die Beschickung des Rohres geschieht am besten in der Weise, daß man in einem ca. 10 cm langen Rohr, welches dieselbe Weite hat wie das Verbrennungsrohr, etwas Asbest bringt, das Rohr mit dem einen Ende auf eine Platte aufsetzt und nun mit einem Glasstabe den Asbest mäßig zusammenpreßt, so daß ein lockerer Pfropfen von etwa 2 cm Länge entsteht. Nun setzt man das Rohr an das Verbrennungsrohr an, schiebt den Pfropfen mit dem Glasstabe hinein und bringt ihn an die Stelle, wo man den Beginn der Asbestschicht zu haben wünscht; man füllt nun noch Asbest nach, direkt ins Verbrennungsrohr, und drückt mit dem Glasstab zusammen, so daß die Schicht die nötige Länge erhält. Der Asbest darf nicht zu fest sitzen, da sonst der Sauerstoff schlecht durchgeht, aber auch nicht zu locker, da er sonst vom Sauerstoffstrom mitgerissen wird.

Beschickung des Rohres bei halogenfreien Substanzen.

Etwa in die Mitte des Rohres kommt eine 8 cm lange Schicht Kupferoxydasbest, 15—20 cm weiter nach vorn eine etwa 5 cm lange Schicht von Bleisuperoxydasbest, um die Stickoxyde zurückzuhalten; letztere bleibt für eine große Anzahl von Verbrennungen brauchbar.

Beschickung des Rohres bei halogenhaltigen Substanzen.

Da diese Substanzen häufig schwer verbrennen, so verwendet man am besten eine etwa 16 cm lange Schicht von Platinasbest als Verbrennungssubstanz, die man durch zwei Brenner zum Glühen erhitzt. Man kommt meistens mit einer 8 cm langen Schicht aus, bei der doppelten Schicht ist man jedoch viel weniger der Gefahr ausgesetzt, daß die Verbrennung durchgeht. In den vorderen Teil des Rohres bringt man zwei gewogene, ca. 7 cm lange Schiffchen mit Silberasbest. Die Beschickung der Schiffchen geschieht folgendermaßen: Man drückt die Schiffchen voll Silberasbest, mit der Vorsicht, daß nichts über den Rand hinausragt und glüht sie sodann aus; durch leichtes Blasen auf die heißen Schiffchen entfernt man dann etwaige lose sitzende Teilchen und läßt im Exsiccator erkalten. Durch das Ausglühen klebt der Asbest etwas zusammen, so daß er so fest im Schiffchen sitzt, daß keine Partikelchen vom Sauerstoffstrom mitgerissen werden können. Während der Verbrennung werden die Schiffchen zunächst am hinteren Ende durch eine kleine Flamme erhitzt; in dem Maße, wie man beobachtet, daß Halogen aufgenommen wird,

rückt man mit der Flamme vor. Die Erhitzung muß genügend hoch sein, damit alles Halogen aufgenommen wird.

Beschickung der Einsätze mit der Substanz.

Das Schiffchen mit der abgewogenen Substanz, bezw. das Glaskügelchen mit der Flüssigkeit wird in das hintere Ende des Einsatzes gebracht, dahinter kommt etwas ausgeglühter weißer Asbest, das vordere Ende wird mit Kupferoxydasbest, bezw. Platinasbest lose verstopft. Es ist notwendig, daß man für Verbrennungen mit Kupferoxydasbest oder Platinasbest besondere Einsätze benutzt.

Ausführung der Verbrennung.

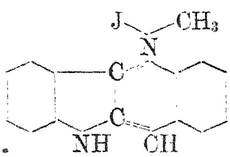
Man leitet einen schwachen Strom von Sauerstoff durch das Rohr, erhitzt den Verbrennungsasbest zum Glühen und erhitzt den Bleisuperoxydasbest bezw. die Schiffchen mit Silberoxydasbest auf die nötige Temperatur (ca. 300°). Sollte sich im vorderen Teil des Rohres Wasser ansammeln, so entfernt man dieses durch Erwärmen. Nun verbindet man die Absorptionsapparate mit dem Rohr, bringt den Einsatz mit der Substanz in das Rohr, schiebt ihn bis auf 1 cm an die glühende Asbestschicht heran und beginnt mit der Vergasung der Substanz. Diese geschieht am besten so, daß man mit einer kleinen Flamme allmählich vom Anfang bis zum Ende des Einsatzrohres vorrückt und die Substanz zunächst verkohlt. Hierauf verbrennt man die gebildete Kohle durch Glühen von vorn nach hinten. Bei Substanzen, die viel schwer verbrennliche Kohle hinterlassen, benutzt man hinten offene Einsätze. Der Sauerstoffstrom soll so gehen, daß mindestens alle Sekunden eine Blase die Palladiumchlorürlösung passiert. Ob man zu schnell vergast, merkt man daran, daß viel Sauerstoff verbraucht wird. Die Gasblasen sollen nicht viel schneller die Trockenflasche hinten, als die Palladiumchlorürflasche vorn passieren. Haben die Absorptionsapparate länger als 24 Stunden gestanden, so ist es notwendig, sie vor dem Wiegen mit Sauerstoff zu füllen. Die beiden Silberasbestschiffchen wiegt man zweckmäßig zusammen.

Für jemanden, der bereits die Dennstedtsche Verbrennungsmethode kennen gelernt hat, wird die vorstehende kurze Darstellung genügen. Einzelheiten findet man am besten durch Übung selbst heraus.

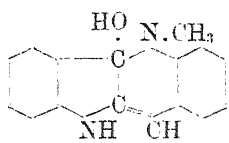
493. Fr. Fichter und Hans Probst: Zur Kenntnis des Methyl-chindolanols.

(Eingegangen am 29. Juli 1907.)

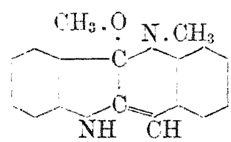
Die Behandlung des von Fr. Fichter und Rudolf Boehringer[1]) beschriebenen gelben Chindolinjodmethylats I mit Natronlauge hatte eine dunkelrote, aus Methylalkohol in schönen Nadeln krystallisierende Pseudobase ergeben, die entweder als Methylchindolanol II oder als Methylchindolanolmethyläther III aufgefaßt werden konnte.



I.



II.



III.

Eine erneute Untersuchung des interessanten Umlagerungsproduktes, das mit der größten Leichtigkeit durch Säuren wieder in gelbe quartäre Salze übergeht, hat uns bewiesen, daß — was schon in der ersten Abhandlung als wahrscheinlich hingestellt war — die Formel II der richtige Ausdruck für die rote Pseudobase ist.

Das aus warmer wäßriger Chindolinjodmethylatlösung durch 10-prozentige Natronlauge gefällte dunkelrote Methyl-chindolanol wurde zunächst zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert, dann in reinem Benzol gelöst (die Lösung ist blauviolett) und durch vorsichtiges Verdunsten wieder ausgeschieden. So erhält man Präparate, die vollkommen frei von Jod, aber nicht schön krystallisiert sind. Durch weiteres wiederholtes Umkrystallisieren aus reinem Methylalkohol bekommt man aber wieder hübsche Nädelchen, die nun vollkommen rein sind.

$C_{16}H_{14}ON_2$. Ber. C 76.74, H 5.64, N 11.22.
Gef. » 76.40, » 5.91, » 11.27.

Beim Versuch einer Methoxylbestimmung nach der Zeiselschen Methode im Deckerschen Apparat[2]) entstand überhaupt kein Silberjodidniederschlag in der Vorlage. Die Substanz enthält also keine Methoxylgruppe und ist durch die Formel II wiederzugeben.

Basel, Juli 1907. Universitätslaboratorium I.

[1]) Diese Berichte 39, 3933 [1906]. [2]) Diese Berichte 36, 2895 [1903].

494. Kurt H. Meyer und A. Hantzsch: Über die Halochromie des Phenolphthaleins und seiner Ester.

(Eingegangen am 26. Juli 1907.)

Das Verhalten des Phenolphthaleins gegenüber Alkalien und die Frage nach der Konstitution seiner Alkalisalze ist vielfach untersucht worden; dagegen haben seine basischen Eigenschaften und seine Salzbildung mit Säuren bisher fast gar keine Beachtung gefunden, obwohl bei mehreren anderen Phthaleinen Säuresalze bereits bekannt sind.

Während nämlich vom Phenolphthalein und seinem lactoiden Dimethyläther hier nur die schon von den Entdeckern beschriebene Tatsache anzuführen ist, daß sich beide rot in konzentrierter Schwefelsäure auflösen und durch Wasser unverändert wieder ausgefällt werden, sind vom Hydrochinonphthalein und seinem noch nicht isolierten chinoiden Methylester braunrote Hydrochloride von Green und King[1]) dargestellt worden; ein entsprechendes Salz des Orcinphthaleins von dunkelroter Farbe haben A. v. Baeyer und Emil Fischer[2]) beschrieben. Fluorescein bildet nach Baeyer[3]) eine gelbrote Doppelverbindung mit Schwefelsäure; Nietzki und Schröter[4]) haben ferner nicht nur gelbe, fluorescierende Hydrochloride der chinoiden Ester des Fluoresceins beschrieben, sondern auch ein Hydrochlorid des lactoiden Fluorescein-diäthyläthers dargestellt, das ebenso wie jene Fluorescenz und gelbe Farbe zeigt. Es wird von A. Werner[5]) als Stütze der Oxoniumtheorie, von A. v. Baeyer[6]) als Stütze der Carboniumtheorie herangezogen.

Wir haben nun die Salzbildung des Phenolphthaleins, sowie seines lactoiden und seines chinoiden Esters mit Säuren genauer untersucht. Das rote Sulfat des Phenolphthaleins war nicht krystallisiert zu erhalten; auch ein Hydrochlorid von bestimmter Zusammensetzung ließ sich nicht isolieren. Es wurde nur festgestellt, daß Phenolphthalein bei -30^0 Salzsäure unter Rotfärbung addiert, beim Erwärmen aber alle Salzsäure unter Entfärbung wieder abspaltet. Dagegen erhält man mit Aluminiumchlorid und Zinntetrachlorid prachtvoll rote Doppelverbindungen von den Formeln: $C_{20}H_{14}O_4AlCl_3$ und $C_{20}H_{14}O_4SnCl_4$. Derartige Doppelsalze sind nach den Darlegungen verschiedener Forscher, besonders von Straus[7]) und A. Werner[8]), als die völligen Analoga der farbigen Salze mit anorganischen Säuren anzusehen.

---

[1]) Diese Berichte **39**, 2370 [1906].
[2]) Ann. d. Chem. **183**, 68 [1876].
[3]) Ann. d. Chem. **183**, 27 [1876].
[4]) Diese Berichte **28**, 55 [1895].
[5]) Diese Berichte **34**, 3310 [1901].
[6]) Diese Berichte **38**, 573 [1905].
[7]) Diese Berichte **37**, 3277 [1904].
[8]) Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorgan. Chemie, S. 91.

Man würde diesen Doppelsalzen wohl ohne weiteres eine chinoide Formel zuschreiben, wenn nicht der lactoide Dimethyläther des Phenolphthaleins genau das gleiche Verhalten gegenüber den obigen Metallchloriden zeigte. Er löst sich rot in konzentrierter Schwefelsäure auf, gibt bei -30^0 ein rotes Hydrochlorid und bildet mit Aluminiumchlorid und Zinnchlorid die zinnoberroten Doppelsalze

$$C_{22}H_{18}O_4AlCl_3 \quad \text{und} \quad C_{22}H_{18}O_4SnCl_4.$$

Für diese sind folgende Formeln in Betracht zu ziehen:

Hydrochlorid — Zinnchloriddoppelsalz

1. Molekularformeln:

$$<\!\underline{^{O_2C.C_6H_4}}\!>C:(C_6H_4.OCH_3)_2HCl \qquad <\!\underline{^{O_2C.C_6H_4}}\!>C:(C_6H_4.OCH_3)_2SnCl_4.$$

2. Benzoide Formeln:

$$\begin{matrix} HO_2C.C_6H_4 \\ Cl \end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix} C_6H_4.OCH_3 \\ C_6H_4.OCH_3 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} SnCl_3O_2C.C_6H_4 \\ Cl \end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix} C_6H_4.OCH_3 \\ C_6H_4.OCH_3 \end{matrix}.$$

3. Chinoide Formeln:

$$HO_2C.C_6H_4\!\diagdown C\!<\!\begin{matrix} C_6H_4.OCH_3 \\ C_6H_4:O<\!\begin{matrix} CH_3 \\ Cl \end{matrix} \end{matrix} \qquad SnCl_3O_2C.C_6H_4\!\diagdown C\!<\!\begin{matrix} C_6H_4.OCH_3 \\ C_6H_4:O<\!\begin{matrix} CH_3 \\ Cl \end{matrix} \end{matrix}.$$

Formel 1 ist nicht ohne weiteres auszuschließen, da es prinzipiell wohl möglich ist, daß durch einfache Anlagerung Halochromie auftritt. Formel 1 und 2 sind als benzoide, Formel 3 ist als chinoide Formel anzusehen. Zur Entscheidung wurden die unzweifelhaft chinoiden Derivate des Phenolphthaleins auf die Fähigkeit zur Bildung von Doppelsalzen untersucht und mit den bisher genannten Verbindungen verglichen.

Green und King[1]) haben einen chinoiden Methylester des Phenolphthaleins dargestellt; doch sind ihre Resultate, wie Hans Meyer[2]) kürzlich betont hat, nicht völlig überzeugend. Wir haben jedoch die Versuche und somit auch die theoretischen Folgerungen von Green und King vollkommen bestätigen und den chinoiden Methylester des Phenolphthaleins in fast reiner Form isolieren können. Er ist dem Benzaurin sehr ähnlich, wie er überhaupt als dessen Carbonsäureester aufzufassen ist.

Benzaurin — Chinoider Phenolphthaleinester

$$\begin{matrix} HO.C_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>C:C_6H_4:O \qquad \begin{matrix} HO.C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\begin{matrix} >C:C_6H_4:O. \\ <CO_2CH_3 \end{matrix}$$

Der Ester bildet ebenso wie Benzaurin und Phenolphthalein rotviolette Alkalisalze. Da somit den Alkalisalzen des Phenolphthaleins

[1]) Diese Berichte **39**, 2365 [1906]. [2]) Diese Berichte **40**, 2430 [1907].

dieselbe Farbe zukommt, wie denen des chinoiden Esters, so wird man auch den ersteren die chinoide Formel geben. Das Vorangehende steht im Einklang mit den Beobachtungen von Nietzki und Burckhardt[1]), deren chinoider Tetrabromphenolphthaleinäthylester blaue Alkalisalze bildet.

Da durch das Obenstehende die Umlagerungstheorie der Indicatoren für das Phenolphthalein eine neue Stütze erhält, sei an dieser Stelle noch eine weitere neue Tatsache zu ihren Gunsten angeführt. Die Erscheinung, daß die rote Lösung des Phenolphthaleins in Alkali durch überschüssiges Alkali entfärbt wird, wird von Rohland[2]) und anderen in der Weise gedeutet, daß die Dissoziation der farbigen Ionen zurückgedrängt und undissoziiertes, farbloses Phenolphthaleinnatrium gebildet wird. Wie wir nun durch Beobachtung der Leitfähigkeit quantitativ nachweisen konnten, ist diese Entfärbung ein Zeitphänomen, bedeutet also jedenfalls keine einfache Verschiebung der Dissoziationsverhältnisse, sondern eine Umlagerung. Der Vorgang ist mit Baeyer[3]) so zu formulieren:

$$\begin{matrix} NaO_2C.C_6H_4 \\ NaO.C_6H_4 \end{matrix}\!>\!C:C_6H_4O + NaOH = \begin{matrix} NaO_2C.C_6H_4 \\ NaO.C_6H_4 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} C_6H_4.ONa \\ OH \end{matrix}.$$

Die Ansicht Rohlands wird somit aufs neue widerlegt[4]).

Der chinoide Monomethylester des Phenolphthaleins bildet nun ebenso wie Phenolphthalein selbst und der lactoide Dimethyläther rote Doppelsalze von den Formeln $C_{21}H_{16}O_4SnCl_4$ und $C_{21}H_{16}O_4AlCl_3$. Diese Salze, die den längst bekannten Säuresalzen des Aurins und Benzaurins entsprechen, sind eindeutig chinoid.

Die Doppelsalze des Phenolphthaleins und seines lactoiden Dimethyläthers, die an sich mehrdeutig, also benzoid oder chinoid, sein könnten, sind nun nicht nur in festem Zustande von derselben Farbe, nämlich zinnoberrot, sondern zeigen auch in Lösung fast dasselbe Absorptionsspektrum, wie die Salze des chinoiden Esters, nämlich ein äußerst charakteristisches Band im Grün. Diese völlige Analogie, die im experimentellen Teil durch genaue optische Vergleiche nachgewiesen werden wird, führt zu dem Schluß: auch die Salze des lactoiden Äthers sind chinoid; oder kürzer: alle Säuresalze der Phenolphthaleingruppe sind chinoid. Die vier Verbindungen erhalten also nach der bisher üblichen Chinonformel die folgenden Formeln:

---

1) Diese Berichte **30**, 175 [1897]. 2) Diese Berichte **40**, 2172 [1907].

3) Ann. d. Chem. **202**, 73 [1880].

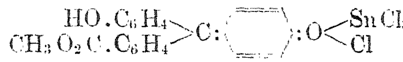
4) cf. Hantzsch, diese Berichte **40**, 3017 [1907].

Zinnchloriddoppelsalze von

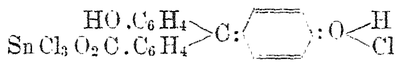
Benzaurin



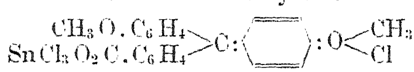
chinoidem Ester



Phenolphthalein



lactoidem Dimethyläther



Für den Dimethyläther kommt man dann also zu der Formel eines tertiären Oxoniumsalzes; eine derartige Annahme hat nach den Arbeiten von Werner[1]), sowie Kehrmann und Duttenhöfer[2]), die das Jodmethylat des Dimethylpyrons dargestellt haben, nichts Unwahrscheinliches mehr an sich. Auffallend erscheint nur die hohe Beständigkeit der Verbindung, die auch beim Schmp. 128° kein Chlormethyl abspaltet und sich auch nach dem Schmelzen nur anderweitig zersetzt. Möglicherweise ist der Grund hierfür die Bindung des Sauerstoffs an einen Chinonkern; denn bei den entsprechenden Stickstoffverbindungen findet sich ein Analogiefall: Methylgrün mit der Gruppe $.C_6H_4.N(CH_3)_3Cl$, also Stickstoff am benzoiden Kern, verliert bereits bei 110°[3]) sein Chlormethyl; Malachitgrünchlorid dagegen mit der chinoiden Gruppe $C_6H_4:N(CH_3)_2Cl$ spaltet selbst bei 260° kein Chlormethyl ab. Auch hier wird also durch die Verkettung an einen Chinonkern die Beständigkeit der Verbindung erhöht.

Spezieller Teil.

Hydrochloride.

Leitet man Salzsäure über trocknes Phenolphthalein, so bleibt es bei Zimmertemperatur unverändert, wird aber bei — 30° rot und addiert etwa 1—2 Mol. Salzsäure, wie durch Titration des rasch in Wasser geschütteten Additionsproduktes festgestellt wurde. Der lactoide Dimethyläther verhält sich ebenso. Beim Erwärmen oder beim Zersetzen mit Wasser wird alle Salzsäure abgespalten, und es hinterbleiben die farblosen Muttersubstanzen in reinem Zustande.

---

[1]) Diese Berichte **34**, 3300 [1901].

[2]) Diese Berichte **39**, 1299 [1906].

[3]) cf. Nietzki, Organische Farbstoffe.

A. Doppelsalze des Phenolphthaleins.

Aluminiumchloriddoppelsalz.

Die Lösung von Phenolphthalein in Nitrobenzol wird mit einer Lösung der berechneten Menge Aluminiumchlorid in Nitrobenzol versetzt und die Lösung unter Schütteln in viel Schwefelkohlenstoff eingegossen. Es fallen prachtvoll rote Flocken aus, die unter Abschluß von Feuchtigkeit abgesaugt und ausgewaschen werden. Trocken bilden sie ein leuchtend zinnoberrotes Pulver, das beim Erhitzen verkohlt, ohne zu schmelzen.

0.8411 g Sbst.: 0.0975 g Al_2O_3. — 0.2590 g Sbst.: 17.08 ccm $^1/_{10}$-*n*. $AgNO_3$-Lösung.

$C_{20}H_{14}O_4AlCl_3$. Ber. Al 6.00, Cl 23.55.
Gef. » 6.01, » 23.43.

Zinnchloriddoppelsalz,

wie oben dargestellt, enthält 1 Mol. Krystallnitrobenzol, das es beim Erwärmen im Vakuum langsam abgibt. Rotes, äußerst hygroskopisches Pulver; Schmp. bei 78—79°. Zur Analyse wurde mit Wasser zersetzt und mit $^1/_{10}$-*n*. Natronlauge titriert; Kontrollbestimmungen mit $^1/_{10}$-*n*. Silbernitratlösung ergaben stets das gleiche Resultat.

0.3342 g Sbst.: 19.56 ccm $^1/_{10}$-*n*. NaOH, 19.60 ccm $AgNO_3$. — 0.2073 g Sbst.: 11.81 ccm $^1/_{10}$-*n*. NaOH, 11.81 ccm $AgNO_3$. — 0.2920 g Sbst.: 15.67 ccm $^1/_{10}$-*n*. NaOH, 15.62 ccm $AgNO_3$.

$C_{20}H_{14}O_4, NO_2.C_6H_5, SnCl_4$. Ber. Cl 20.23. Gef. Cl 20.20, 20.21, 19.53.

Nach vierwöchentlichem Erwärmen im Exsiccator enthielt das Salz 22.7 % Cl, anstatt 24.52 %, wie der völlig von Nitrobenzol befreiten Substanz zukäme.

B. Doppelsalze des lactoiden Dimethyläthers.

Aluminiumchloriddoppelsalz,

auf die erwähnte Weise erhalten, bildet ein zinnoberrotes Pulver, das beim Erhitzen verkohlt.

0.1697 g Sbst.: 10.82 ccm $^1/_{10}$-*n*. $AgNO_3$-Lösung. — 0.2070 g Sbst.: 13.31 ccm $^1/_{10}$-*n*. $AgNO_3$-Lösung. — 0.8244 g Sbst.: 0.0880 g Al_2O_3.

$C_{22}H_{18}O_4AlCl_3$. Ber. Cl 23.26, Al 5.65.
Gef. » 22.60, 22.80, » 5.66.

Zinnchloriddoppelsalz.

Man erhält nach obiger Vorschrift zunächst eine tiefrote Lösung in Schwefelkohlenstoff, aus der sich langsam rote Kryställchen mit grünem Oberflächenschimmer abscheiden. Sie sind rot in Chloroform,

orangegelb in Alkohol löslich; letztere Lösung entfärbt sich rasch unter Zersetzung. Schmp. 128—129°.

0.2269 g Sbst.: 15.20 ccm $^1/_{10}$-*n*. NaOH. — 0.3008 g Sbst.: 20.20 ccm $^1/_{10}$-*n*. NaOH.

$C_{22}H_{18}O_4SnCl_4$. Ber. Cl 23.40. Gef. Cl 23.75, 23.76.

C. Chinoider Phenolphthalein-methylester und seine Doppelsalze.

(Benzaurin-carbonsäureester.)

Versuche, die wir schon vor dem Erscheinen der Arbeit von Green und King[1]) angestellt hatten, hatten ergeben, daß sich Phenolphthalein in Dimethylsulfat beim Kochen mit tiefroter Farbe löst; die Reaktionen der Lösung ließen darauf schließen, daß sich ein chinoider Ester gebildet habe. Im Anschluß an die vorliegende Arbeit wurde diese Beobachtung wieder aufgegriffen und folgende Methode zur Darstellung von fast reinem Methylester ausgearbeitet, gegen die sich die von Hans Meyer[2]) gegen Greens Methode und Präparate erhobenen Einwände nicht geltend machen lassen.

Man kocht 20 g Phenolphthalein mit 40 g Dimethylsulfat, bis sich eben alles gelöst hat, gießt die erkaltete Lösung in 300 ccm mit Eisstückchen gekühlte Natronlauge und schüttelt unter fortwährendem Zusatz von Eis die tiefrotviolette Lösung mehrmals mit Chloroform aus, um Dimethylsulfat und etwa gebildeten Diester zu entfernen. Darauf fügt man 200 ccm Chloroform hinzu und läßt unter fortwährendem Schütteln solange 30-prozentige Essigsäure hinzufließen, bis die Farbe in gelb umgeschlagen ist. Man trennt jetzt die tiefrote Chloroformlösung, trocknet sie mit Chlorcalcium uud destilliert den größten Teil des Chloroforms ab. Aus der Lösung scheidet sich Phenolphthalein in gelben, mit Ester vermengten Krystallen ab; aus dem Filtrat wird der chinoide Ester durch Ligroin in roten, amorphen Flocken gefällt, die im Vakuum von Chloroform und Ligroin befreit werden. Der so gewonnene Ester ist zufolge den Methoxylbestimmungen verschiedener Präparate von wechselnder Reinheit; er enthält stets Phenolphthalein, von dem er auch durch wiederholtes Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin nicht zu befreien ist. Die reinsten Präparate waren etwa 90-prozentig.

0.2980 g Sbst. (nach Zeisel): 0.1915 g AgJ. — 0.1600 g Sbst. (nach Zeisel): 0.0953 g AgJ.

$C_{20}H_{13}O_2(CH_3)$. Ber. CH_3 4.51. Gef. CH_3 4.12, 3.84.

Der Ester bildet so ein rotes, amorphes Pulver, das bei etwa 100° erweicht und zwischen 127° und 130° unscharf schmilzt, ist leicht löslich in Chloroform und Alkohol, weniger leicht in Benzol und

[1]) Diese Berichte **39**, 2365 [1906]. [2]) Diese Berichte **40**, 2430 [1907].

Äther. Die Lösungen sind konzentriert rot, verdünnt gelb; sie zeigen ebenso wie die des Benzaurins allgemeine Absorption des Violetts. Die Lösung in Alkali ist rotviolett; daß ihre Farbe nicht durch beigemengtes Phenolphthalein bedingt wird, zeigen folgende Versuche, bei denen Phenolphthalein nicht an der Salzbildung teilnimmt. In flüssigem Ammoniak löst sich der chinoide Ester tief rotviolett, während Phenolphthalein nur eine schwach hellrote Lösung gibt; trocknes Ammoniak absorbiert der Ester unter Bildung des tiefrotvioletten Ammoniumsalzes, während Phenolphthalein unter gleichen Bedingungen nicht verändert wird. Der Ester ist außerordentlich leicht verseifbar; aus seiner alkalischen Lösung wird er zwar anfangs durch Ansäuern als orangeroter, zum Teil bereits verseifter Niederschlag gefällt; nach einigen Stunden fällt jedoch auf Säurezusatz nur noch farbloses Phenolphthalein aus. Sämtliche Lösungen des Esters entfärben sich mehr oder minder rasch an feuchter Luft; die Lösung in wasserhaltigem Alkohol entfärbt sich in einigen Minuten, auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure sogar in wenig Sekunden; beim Eindampfen krystallisiert Phenolphthalein aus. Diese Eigentümlichkeit des Esters ermöglicht es, das Methoxyl direkt durch Gewichtsverlust quantitativ zu bestimmen. Eine gewogene Menge Ester wurde in möglichst wenig Alkohol gelöst, mit einigen Tropfen Wasser versetzt, die Lösung eingedunstet und der Rückstand gewogen.

0.4023 g Sbst. verloren: 0.0160 g. — 0.3328 g Sbst. verloren: 0.0125 g.

Ber. CH_3 4.51. Gef. CH_3 4.23, 4.02.

Hydrochlorid.

Die gelbrote Chloroformlösung wird durch Einleiten von Salzsäure tiefrot gefärbt und zeigt dann dasselbe charakteristische Absorptionsband wie die Zinnchloriddoppelsalze. Aus der ätherischen Lösung fällt Salzsäure rote Flocken eines Hydrochlorids, das sehr rasch Salzsäure verliert und deshalb nicht analysiert werden konnte.

Aluminiumchloriddoppelsalz.

Wie oben erhalten; zinnoberrotes Pulver.

0.2280 g Sbst.: 15.60 ccm $^1/_{10}$-*n*. $AgNO_3$.

$C_{21}H_{16}O_4AlCl_3$. Ber. Cl 22.85. Gef. Cl 22.55.

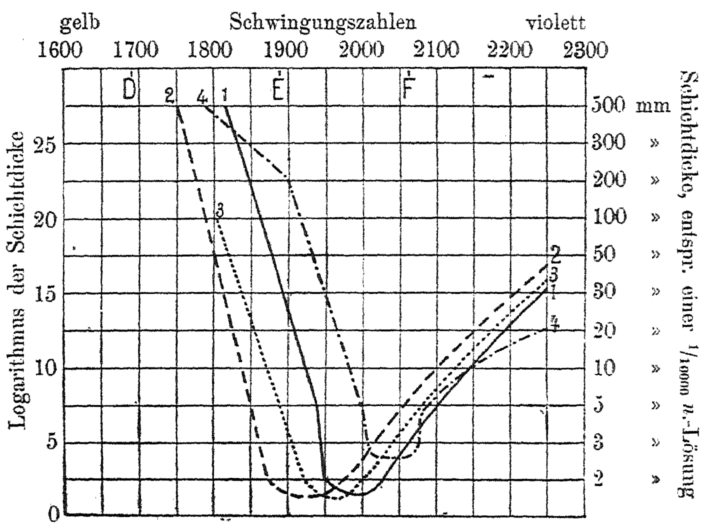
Zinnchloriddoppelsalz

wird aus der Lösung des chinoiden Esters in Chloroform durch die berechnete Menge Zinnchlorid in Chloroformlösung in roten Flocken gefällt.

0.1845 g Sbst.: 12.00 ccm $^1/_{10}$-*n*. NaOH. — 0.0934 g Sbst.: 6.05 ccm $^1/_{10}$-*n*. NaOH.

$C_{21}H_{16}O_4SnCl_4$. Ber. Cl 23.9. Gef. Cl 23.06, 22.98.

Die Absorptionsspektren der Doppelsalze und der Sulfate wurden bestimmt 1. an den Lösungen der Zinnchloriddoppelsalze in Chloroform (in der Weise hergestellt, daß zu den Chloroformlösungen der freien Substanzen so lange Zinnchlorid in Chloroformlösung zugegeben wurde, bis die Absorption nicht mehr verändert wurde), 2. an den Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure. Die Beobachtungen wurden an $^1/_{1000}$-*n*. und an $^1/_{10000}$-*n*. Lösungen gemacht, deren Schichtdicke mit dem Apparat von Baly und Desch[1]) variiert wurde und zwar von 1—50 mm. In den folgenden Figuren bedeuten die Kurven die jeweiligen Grenzen des Absorptionsstreifens bei verschiedenen Schichtdicken; sie wurden an einem Königschen Spektroskop abgelesen, was innerhalb einer Fehlergrenze von etwa 15 Schwingungszahlen möglich war, da die Streifen sehr scharf begrenzt sind. Auf der Abszisse sind die Schwingungszahlen $\frac{1}{\lambda}$ in vierstelligen Reziproken der Wellenlängen[2]) angegeben; auf der Ordinate links der Logarithmus derjenigen Schichtdicke, welche einer Verdünnung von $^1/_{10000}$-*n*. entsprechen würde, rechts die Schichtdicke selbst.



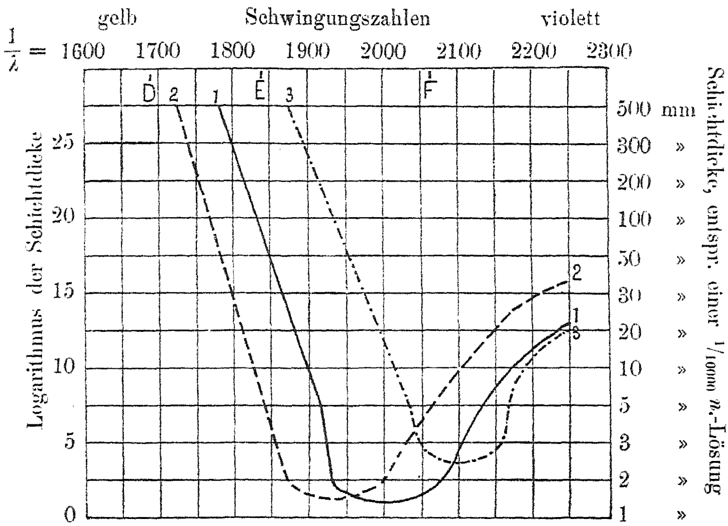
1 = volle Kurve: Phenolphthalein
2 = Strichkurve: Dimethyläther
3 = Punktkurve: Chinoider Ester
4 = Strichpunktkurve: Benzaurin

} in Chloroform mit überschüssigem Zinnchlorid.

---

[1]) **Baly** und **Desch**, Ztschr. f. physikal. Chem. **55**, 485 [1906].

[2]) Näheres **Kayser**, Handbuch der Spektroskopie III, S. 171 u. 248, sowie **Baly** und **Desch**, l. c.



1 = volle Kurve: Phenolphthalein
2 = Strichkurve: Dimethyläther
3 = Strichpunktkurve: Benzaurin
} in konzentrierter Schwefelsäure.

Die kleinen Verschiedenheiten der Kurven lassen sich leicht durch auxochrome Wirkung der Methylgruppen erklären: im wesentlichen sind Lage, Form und Intensität der Streifen dieselben.

Zeitlicher Verlauf der Entfärbung der Phenolphthaleinsalze durch Alkali.

Die roten Lösungen der Phenolphthaleinsalze werden erst durch einen so großen Überschuß von Alkali entfärbt, daß man die Reaktion nicht deutlich mit Hilfe der Leitfähigkeit verfolgen kann; viel geeigneter erwies sich das Tetrabrom-phenolphthalein, dessen Natriumsalzlösung bereits durch 2 Mole überschüssiges Alkali langsam entfärbt wird.

$^1/_2$ Millimol reines Tetrabromphenolphthalein wurde in einer luftdicht verschließbaren Arrheniusschen Zelle mit platinierten Elektroden in $^1/_{10}$-*n.* kohlensäurefreier Natronlauge gelöst: da hierzu genau 10 ccm erforderlich waren, so war ein Dinatriumsalz gebildet. Die Leitfähigkeit blieb bei 25° während einer Stunde konstant. Dann wurden 10 ccm $^1/_{10}$-*n.* Natronlauge von 25° hinzugefügt und nach dem Vermischen sofort die Leitfähigkeit gemessen und während 1—2 Stunden verfolgt. Die anfangs tiefrotviolette Lösung entfärbte sich allmählich fast gänzlich; eine sehr schwache Farbe blieb jedoch bestehen und konnte erst durch weiteren Alkalizusatz zum völligen Verschwinden gebracht werden. Daß keine Zertrümmerung des Moleküls

stattfindet, läßt sich durch Zurückneutralisieren mit 10 ccm $^1/_{10}$-*n*. Salzsäure zeigen; man erhält zunächst eine fast farblose Lösung, die beim Erwärmen wieder tiefrotviolett wird, was Green und Perkin[1]) in ähnlicher Weise beim Phenolphthalein beobachtet haben. Durch erneuten Alkalizusatz kann man die Farbe wiederum zum langsamen Verschwinden bringen.

T bedeutet die Zeit in Minuten, k die spezifische Leitfähigkeit der Lösung in reziproken Ohm.

Die Temperatur war stets 25°.

k vor dem Zufügen der überschüssigen Lauge: 59.25 . 10^4.

T	k . 10^4	T	k . 10^4
0.3	126.7	40	96.9
5	109.5	50	96.6
10	103.5	60	96.2
15	100.4	1 Tag	96.2
20	98.4	3 Tage	96.2
30	97.3		

Bei doppelter Verdünnung ergab sich ein entsprechendes Resultat: es wurden $^1/_4$ Millimol Tetrabromphenolphthalein in 10 ccm $^1/_{20}$-*n*. NaOH gelöst nnd dann mit 10 ccm $^1/_{30}$-*n*. NaOH versetzt.

k vor dem Zufügen der überschüssigen Lauge: 33.37 . 10^4.

T	k . 10^4	T	k . 10^4
0	68.5	30	55.9
5	63.3	40	55.3
10	60.6	50	54.8
15	58.4	60	54.4
20	57.1	70	54.1
25	56.6	80	54.0
		1.20	53.8
		1 Tag	53.8

495. Hermann Pauly und Karl Neukam: Über den cyclischen Kohlensäureester des Vinylbrenzcatechins.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 30. Juli 1907.)

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung[2]) hat der eine von uns dargetan, daß zur Isolierung und Reinigung von Brenzcatechinen deren cyclische Kohlensäureester wegen ihrer angenehmen Eigenschaften besonders geschaffen seien, und gezeigt, daß man in dem Protocatechualdehyd-carbonat einen leicht zugänglichen und für Synthesen im Brenzcatechingebiete sich eignenden Körper besitzt.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **85**, 398 [1904]. [2]) Diese Berichte **40**, 3096 [1907].

Im folgenden berichten wir nun über den cyclischen Kohlensäureester des als Stammsubstanz zahlreicher natürlicher Produkte wichtigen Vinyl-brenzcatechins, $OC<^{O}_{O}>C_6H_3.CH:CH_2$, der sich unschwer über die entsprechende Benzalmalonsäure aus dem Protocatechualdehyd-carbonat gewinnen läßt.

Während das Vinylbrenzcatechincarbonat das erste Säurederivat des ungesättigten Phenols darstellt[1]), waren Äther desselben, wie das Hesperetol von Tiemann und Will, bereits in mehreren Beispielen bekannt; sie gehören seit Anwendung der Magnesiumreaktionen zu den leicht erreichbaren Stoffen[2]). Für die Darstellung des freien Vinylbrenzcatechins kommen sie aber wegen der Festigkeit, mit der das Ätherradikal an den Phenolresten haftet, und gleichzeitig wegen der Empfindlichkeit der Vinylgruppe, nicht in Frage.

Das für die Gewinnung des Vinylbrenzcatechincarbonats dargestellte Carbonat der 3.4-Dioxybenzal-malonsäure, woraus man jenes durch trockne Destillation im Vakuum erhält, besitzt keine besonderen, bemerkenswerten Eigenschaften; es schließt sich in seinem Verhalten den übrigen Benzalmalonsäuren an, indem es z. B. kein Brom addiert.

---

[1]) Frederick M. Perkin beschreibt (Journ. Chem. Soc. **59**, 161) einen dibromierten Methylenäther des Vinylbrenzcatechins, in welchem er willkürlich die beiden Bromatome in der Äthergruppe annimmt,

$$Br_2C<^{O}_{O}>C_6H_3.CH:CH_2,$$

so daß die Verbindung als ein dem Dichlorpiperonal analog konstituierter Ester des Halbbromids der Orthokohlensäure erscheint. Diese Formel muß auf Grund der Bildungsweise der Substanz — er hat sie gewonnen durch Behandeln der unter der Einwirkung von Bromdämpfen aus der Piperonylacrylsäure hervorgehenden Tetrabrompiperonylpropionsäure mit alkoholischem Kali — verworfen werden, weil erstens freies Brom die Methylenäthergruppe nicht angreift — dies geschieht nur durch an S oder P gebundenes Halogen — und zweitens die Gruppe $^{-O}_{-O}>C:Hlg_2$, wie soeben R. Delange an zahlreichen Beispielen eingehend dargelegt hat (Compt. rend. **144**, 1279) in allen Fällen als sehr veränderlich sich erweist, wie das nicht anders zu erwarten ist. Das Perkinsche Styrol enthält also unbedingt eine unangegriffene Methylenäthergruppe, und die Formeln dieser Körperklasse, die auch in Beilsteins Handbuch übergegangen sind, sind zu berichtigen. Eine Nachprüfung der Perkinschen Körper hat uns die Unrichtigkeit der Formeln bestätigt.

[2]) Vergl. z. B. diese Berichte **36**, 3595 [1903] und Journ. Chem. Soc. **87**, 967 [1905].

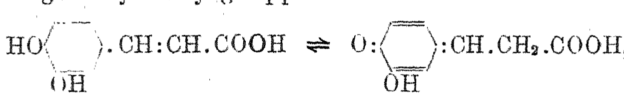
Mit wäßrigem Pyridin gibt es sehr leicht unter Verseifung der Estergruppe und Spaltung des Malonsäurerestes Kohlensäure ab und geht ziemlich glatt in Kaffeesäure über:

$$OC{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3.CH:C(COOH)_2 + H_2O$$

$$= {}^{HO}_{HO}{>}C_6H_3.CH:CH.COOH + 2\,CO_2.$$

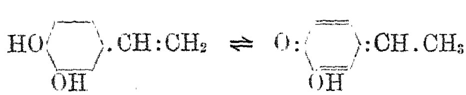
Letztere ist bekanntlich gelb gefärbt, während das Dioxybenzalmalonsäurecarbonat ebenso, wie auch alle Phenoläther und -ester der Kaffeesäure farblos sind.

Die Ursache dieser Färbung, die sowohl ihren Lösungen, wie auch der festen Substanz zukommt, war bisher unaufgeklärt; aus der üblichen Formel geht der chromogene Charakter nicht genügend hervor, zumal andere Oxyzimtsäuren, wie *m*- und *p*-Cumarsäure, Ferula- und Isoferulasäure (*m*- und *p*-Methyläther-kaffeesäure) ungefärbt sind. Da aber auch solche Brenzcatechinderivate, die an Stelle der Äthylengruppe ein kräftigeres Chromophor enthalten, wie z. B. den C:O-Rest (Protocatechualdehyd und *p*-Acetbrenzcatechin), ebenfalls ungefärbt sind, so läßt sich für die Färbung keine andere genügende Erklärung finden, als daß die Kaffeesäure mindestens teilweise zum Chinomethantypus[1]) isomerisiert ist unter dem Einflusse der *m*-ständigen Hydroxylgruppe:



weiß gelb

daß also in der Kaffeesäure im Sinne der Auffassung von Hantzsch[2]) eine »*mero-chromo*«-Verbindung vorliegt, ein partielles Pseudophenol. Ist dies der Fall, dann ist aber auch für das freie Vinyl-brenzcatechin die Möglichkeit vorhanden, daß es, wenngleich sein Carbonat und seine Äther farblos sind, in freiem Zustande dem Phasenschema



weiß gelb

entspricht, was seine Neigung zur Bildung von Farbstoffen und Polymerisationsprodukten, die man stets beobachtet in Fällen, wo es entstehen sollte, wohl verständlich machen würde.

---

[1]) Bistrzycki und Herbst, diese Berichte **36**, 2336 [1903].

[2]) Diese Berichte **39**, 3087 [1906].

Folgende Versuche, die natürlich nicht den Anspruch eines Beweises erheben können, scheinen nun in der Tat darauf hin zu deuten, daß das Vinylbrenzcatechin in freiem Zustande zwischen beiden Endstadien in beliebiger Zwischenlage sich befinden kann.

Wenn man nämlich das Vinylbrenzcatechincarbonat sehr vorsichtig verseift, wozu sich wäßriges 50-proz. Pyridin vorzüglich eignet, weil es den Prozeß bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Minuten zu Ende führt und außerdem, wie Klages[1]) festgestellt hat, indifferent gegen Styrole ist, so daß es vorteilhaft bei deren Darstellung aus Chlorkörpern verwandt wird, und dann das Pyridin bei niederer Temperatur im Vakuumexsiccator verdunstet, so fallen nach etwa zehn Minuten aus dem zurückbleibenden Wasser farb- und geruchlose Öltropfen aus. Dieselben müssen ihrem Verhalten nach (kräftige Brenzcatechinreaktionen) das freie Diphenol darstellen. In dem Maße nun, wie das letzte Wasser und Pyridin verschwinden, was bei kleineren Mengen schon nach ca. zwanzig Minuten der Fall ist, färbt sich das Öl allmählich gelb, ähnlich dem Diacetyl.

Daß die Färbung der Substanz eigen ist und nicht etwa durch Verunreinigungen (z. B. an der Luft entstandene Oxydationsprodukte) hervorgerufen wird, darf man daraus schließen, daß sie auf Zusatz von wäßrigem Pyridin sofort fast ganz wieder verschwindet. Bei völliger Abwesenheit von Wasser wird aber durch reines, über Bariumoxyd getrocknetes Pyridin keine Entfärbung verursacht.

Ähnliche Erscheinungen beobachtet man an der Kaffeesäure. Man erhält eine safrangelbe Färbung, wenn man sie in wasserfreiem Pyridin löst; fügt man aber die gleiche Menge Wasser hinzu, so wird die Lösung fast farblos.

Beide Verbindungen, Kaffeesäure wie Vinylbrenzcatechin, lösen sich mit tief-goldgelber Farbe in Alkalien, auch werden ihre durch Pyridin entfärbten Lösungen durch Zusatz von Alkalien sofort stark gefärbt. Somit scheint der Gleichgewichtszustand durch wäßriges Pyridin nach der Phenol-, durch Alkalien aber nach der Pseudophenolform hinverschoben zu werden.

Das auf besagte Weise gewonnene, anfangs farblose Öl hat die Konsistenz etwa von Guajacol, es ist ziemlich schwer löslich in Petroläther und Wasser, leicht in den meisten übrigen Lösungsmitteln. Als es bis zum folgenden Tage im Exsiccator verblieben war, war es bereits stark verändert. Es war zähflüssig geworden und intensiv gelb gefärbt, wurde aber durch Pyridin plus Wasser wieder fast ganz entfärbt. Es hatte auch seine Löslichkeitsverhältnisse geändert; durch Äther fiel eine schwefelgelbe, unlösliche, pulvrige Substanz aus, die jetzt in kräftigerer Weise, wie das Öl am Tage vorher, mit kon-

[1]) Diese Berichte **35**, 2245 [1902].

zentrierter Schwefelsäure eine Farbenreaktion zeigte. Während nämlich zu Anfang das Öl sich nur mit matt-orangeroter Farbe hierin gelöst hatte, war jetzt die Lösung der festen, gelben Substanz fuchsinrot; Zusatz von Wasser fällte im ersteren Falle ein rosenrotes, in letzterem ein dunkel-scharlachrotes, in der Hitze lösliches Pulver, so daß es den Anschein hat, als wenn die Farbstoffbildung durch Schwefelsäure dem Chinomethantypus, der durch die intensivere Gelbfärbung angezeigt wird, zu verdanken ist.

Bemerkt sei übrigens, daß nach dem zum Vergleich geprüften Verhalten des Vinylbrenzcatechincarbonats gegen konzentrierte Schwefelsäure, welches dadurch in weiße, hochschmelzende, amorphe, beim Kochen mit Wasser aber noch Kohlensäure entwickelnde Flocken übergeführt und somit anscheinend, wie auch andere Styrole, durch die Schwefelsäure lediglich polymerisiert wird, die Farbenreaktion einem polymeren, und nicht dem monomolekularen Produkte zukommen dürfte. Wir betonen dies im Hinblick auf eine Arbeit von H. Kunz-Krause[1]), der das Vinylbrenzcatechin zuerst unter den Händen gehabt haben will. Wenn auch zugegeben werden muß, daß das von ihm durch Erhitzen von Kaffeesäure auf 200° erhaltene Produkt (»braune, amorphe Masse«) die oben beschriebenen Reaktionen mit konzentrierter Schwefelsäure, die denen des Hesperetols[2]) analog sind, gibt, so stimmen doch die übrigen Eigenschaften seines Körpers so wenig mit denen des von uns durch vorsichtigste Verseifung aus einem bestimmt monomolekularen Ester erhaltenen überein, daß höchstens anerkannt werden kann, daß Kunz-Krause polymerisiertes Produkt untersucht hat.

Übrigens gab unser Körper die von Kunz-Krause beschriebene Purpurfärbung mit Bromwasser und Ammoniak nicht. Es fiel durch Bromwasser ein gelbliches Pulver aus, das durch Ammoniak fast momentan schwarzbraun wurde.

Die überaus leichte Veränderlichkeit, die somit das Vinylbrenzcatechin zeigt, läßt leider wohl jede Hoffnung, diesen Körper näher kennen zu lernen, schwinden; immerhin aber kann man an ihm den vom farbchemischen Standpunkte aus interessanten Einfluß der orthoständigen Hydroxylgruppe erkennen, die hier — wenn auch nur als schwaches »Auxochrom«[3]) — die Verschiebung der Olefinphenol- zur

[1]) Diese Berichte **30**, 1617 [1897].

[2]) Tiemann, Will, diese Berichte **14**, 968 [1881].

[3]) Ich bin mir bewußt, daß dieser Ausdruck, so wie er hier gebraucht wird, sich nicht genau mit dem üblichen Begriffe deckt, weil es sich nicht um einen eigentlichen Farbstoff dreht; ich glaube ihn aber dennoch verwenden zu dürfen, weil er mir das Wesen der Sache am richtigsten wiederzugeben scheint. Pauly.

Chinomethanform z. B. im Gegensatze zu dem in der gleichen Stellung befindlichen $.OCH_3$ des ähnlich konstituierten, aber ungefärbten Isoeugenols,

$$HO\langle\quad\rangle.CH:CH.CH_3,$$
$$OCH_3$$

begünstigt.

Das Vinylbrenzcatechin wäre somit eine der ersten und einfachsten Formen, die von den ungefärbten Verbindungen zu den echten Chinomethanfarbstoffen hinüber leiten; eines wirklichen Farbstoffcharakters ermangelt es jedoch noch gänzlich; dazu bedürfte es einer stärkeren Fixirung seiner »Pseudophenol«-Natur durch Einführung anderer oder weiterer »Auxochrome«, ähnlich, wie die Mononitrophenole erst nach Eintritt weiterer Nitrogruppen zu brauchbaren Farbstoffen werden.

3.4-Dioxybenzal-malonsäure-Carbonat,

$$OC<^{O}_{O}>C_6H_3.CH:C<^{COOH}_{COOH}.$$

Für die Kondensation hat sich wasserfreie Ameisensäure als weit vorteilhafter erwiesen, wie der für gewöhnlich benutzte Eisessig. Man erhitzt gleiche Gewichtsmengen Protocatechualdehyd-carbonat, scharf getrocknete Malonsäure und wasserfreie Ameisensäure auf dem Wasserbade unter Ausschluß von Feuchtigkeit 9—10 Stunden lang auf ca. 65°. Ein Überschreiten von 70° verschlechtert die Ausbeute, während unterhalb von 60° die Kondensation sehr langsam vor sich geht. Nach 5—6 Stunden beginnt gewöhnlich die entstandene Säure auszukrystallisieren. Zum Schluß wird dieselbe abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und vorsichtig — ohne langes Kochen — aus Eisessig umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt wenigstens 60 % der Theorie. Zur Analyse mußte die Säure aus einem Gemisch von Aceton und Äther umgelöst werden, weil sich herausstellte, daß dem aus Eisessig gereinigten Körper kleine Mengen eines schwerer löslichen Nebenproduktes anhaften.

Die Säure bildet feine, farblose Nädelchen, die bei 194° (unkorr.), bezw. 197° (korr.) unter Zersetzung schmelzen. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser — die durch Schütteln bereiteten Lösungen fluorescieren violett —, Benzol, Äther; etwas leichter löslich in Essigäther, kaltem Eisessig, leicht löslich in Aceton und Alkoholen. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid nicht grün gefärbt, sondern bräunlichgelb; kocht man aber die wäßrigen Lösungen vorher auf, so erhält man eine schwarzgrüne Reaktion. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Säure mit citronengelber Farbe.

0.2256 g Sbst.: 0.4382 g CO_2, 0.0500 g H_2O. — 0.1791 g Sbst.: 0.3465 g CO_2, 0.0398 g H_2O.

$C_{11}H_6O_7$. Ber. C 52.80, H 2.40.
Gef. » 52.97, 52.77, » 2.46, 2.47.

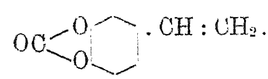
Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, dem gegenüber die CO_3-Gruppe eine auffallende Beständigkeit zeigt, entwickelt die Benzalmalonsäure stürmisch Kohlensäure und liefert einen bei ca. 245° schmelzenden, schwer löslichen Körper, der, wenn die Reaktion analog dem Verhalten anderer Benzalmalonsäuren verlaufen ist[1]), vielleicht das Anhydrid des Kaffeesäurecarbonats ist.

Die nähere Charakterisierung der Säure durch Salze und andere Derivate verbietet sich wegen der Empfindlichkeit der CO_3-Gruppe, die bei diesem Körper fast noch größer ist, wie bei dem Protocatechualdehydester.

Beim Behandeln mit wäßrigem Pyridin bildet sich, wie schon bemerkt, Kaffeesäure, die nach dem Ansäuern der aufgekochten Lösung mit Schwefelsäure zum Teil sich ausschied, zum Teil ausgeäthert wurde, und aus Äther-Aceton in feinen, gelben Nädelchen krystallisierte. Dieselben zeigten den von M. Bamberger[2]) gefundenen Schmp. 195° (unkorr.), bezw. 198° (korr.), nachdem sie vorher bei 203° (unkorr.) geschmolzen waren[3]). Zur Analyse wurde die Substanz im Toluolbade getrocknet. Die Säure besaß die von E. v. Lippmann[3]) angegebenen Löslichkeitsverhältnisse.

0.1306 g Sbst.: 0.2883 g CO_2, 0.0514 g H_2O.

$C_9H_8O_4$. Ber. C 60.00, H 4.44.
Gef. » 60.20, » 4.37.

Vinylbrenzcatechin-carbonat, 

Die Hilfsmittel der Methode der trocknen Vakuumdestillation standen bisher, was Vollkommenheit anbetrifft, noch weit hinter denen der Methode der Destillation flüssiger Körper zurück, weil vor allem die Frage der erforderlichen, guten Wärmeleitung eine praktisch nicht leicht zu lösende ist, wenn man zugleich auf ein gutes Vakuum Wert legt. Man hat sich meistens mit Glasgefäßen beholfen, weil diese leicht dicht zu halten sind, und eventuell durch Zusatz gut leitender Stoffe, z. B. Metallpulver, die mangelnde Wärmeleitung auszugleichen

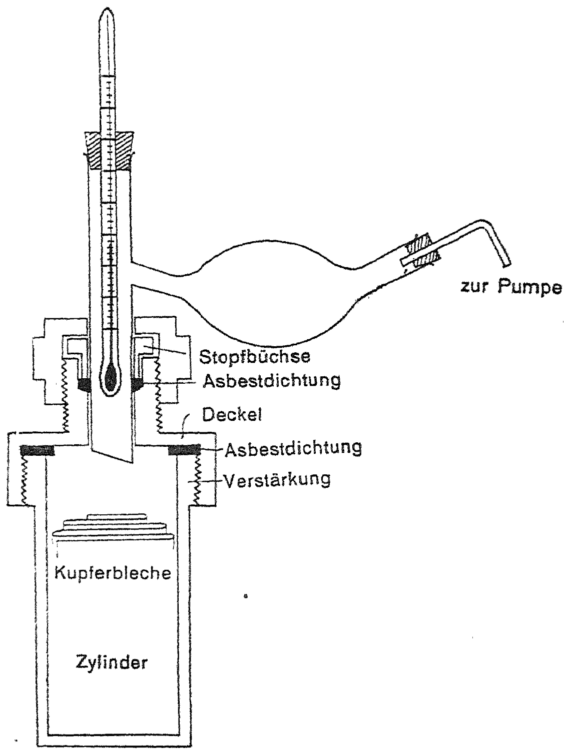
[1]) C. Liebermann, diese Berichte **27**, 284 [1894].

[2]) Monatsh. für Chem. **12**, 444.

[3]) Der Schmelzpunkt der Kaffeesäure wird, wie auch E. v. Lippmann (diese Berichte **31**, 676 [1898]) hervorhebt, sehr verschieden von den einzelnen Autoren angegeben, er variiert zwischen 195° und 213°. Ob daran, wie v. Lippmann annimmt, der Krystallwassergehalt schuld ist, scheint uns weniger annehmbar, als daß es sich um isomere Formen handelt, da unsere Säure nach dem Trocknen aus einem wasserfreien Mittel umgelöst, einen niedrigeren Schmelzpunkt zeigte, wie vordem.

gesucht. Dies mag ja auch häufig genügen, allein bei schwerer zersetzlichen und eine lange Überhitzung nicht vertragenden Substanzen ist die Destillation aus Metallgefäßen unumgänglich, wenn man größere Substanzverluste vermeiden will.

Es wird deshalb von allgemeinerem Interesse sein, wenn wir hier in Kürze einen Apparat beschreiben, der uns bei der Darstellung des Styrols schon seit einiger Zeit gute Dienste leistet.



Ein Kupferzylinder von 9 cm Höhe, 4 cm lichter Weite, 2 mm Wandstärke (siehe Figur) mit hart eingelötetem Boden trägt am oberen, äußeren Rande eine 1.5 cm breite Verstärkung, so daß die obere Randfläche gut 5 mm breit wird. Letztere ist genau rechtwinklig zur Zylinderrichtung abgedreht und fein poliert. Mit Hilfe eines Gewindes, das die Verstärkung trägt, läßt sich ein außen kantiger Deckel aus Rotguß fest aufschrauben. Die innere Fläche desselben ist ebenfalls genau rechtwinklig zur Gewinderichtung abgedreht und poliert, so daß die Randfläche beim Zudrehen präzis an dieselbe sich anlegt, was für luftdichten Schluß des Apparates wichtig ist. Der Deckel trägt einen zylindrischen Ansatz mit Stopfbüchse, wie sie zum Einsetzen von Wasserstandsgläsern üblich ist, mittels deren man in die 11—12 mm weite

Bohrung ein knapp schließendes, kräftiges Glasrohr mit angeschmolzener Vorlage luftdicht einsetzen kann[1]).

Eine besondere Aufmerksamkeit muß man den Dichtungen zuwenden, für die sich Asbest empfiehlt. In der leicht dicht zu bekommenden Stopfbüchse verwendet man dicke Asbestschnur; Zylinder und Deckel werden durch einen ca. 1 cm breiten, flachen und exakt angepaßten, aus einer Platte geschnittenen Asbestring gedichtet, der folgendermaßen präpariert wird. Man schleift ihn, nachdem er als genau passend befunden, mit feinstem Schmirgelpapier beiderseits und an den Rändern gut ab, bis er keine Unebenheiten mehr zeigt, feuchtet ihn stark mit Wasser an, legt ihn in den Deckel und dreht wiederholt den Zylinder fest mit der Hand ein, indem man den Asbestring mehrmals auf die andere Seite legt, bis er auf beiden Seiten feine, polierte Eindrücke zeigt, dann läßt man ihn — ohne zu erwärmen, damit er weich bleibt — trocknen. Vor dem Gebrauche wird der Ring (ebenso wie auch die Stopfbüchsenschnur) mit hoch erhitztem, zähflüssigem, auch bei hoher Hitze kaum flüchtigem, sondern nur verkohlendem Öle, wie es neuerdings für maschinelle Zwecke in den Handel kommt (keine Steinöle), gründlich, aber möglichst sparsam eingerieben. Man erzielt mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe in diesem Apparate ohne Schwierigkeit ein auch bei höherer Temperatur konstant bleibendes Vakuum von wenigstens 20—25 mm. Den inneren Raum des Zylinders füllt man mit 6 cm breiten, hin und her gebogenen, aufrecht stehenden, dünnen Kupferblechen (von Kahlbaum bezogen, »Kupferblech elektrolytisch« 0.1 mm) dicht an, so daß schmale Luftschichten von 1—2 mm Dicke entstehen. Zwischen diese wird die mit der $1^1/_2$—2-fachen Menge Kupferpulver innig vermengte Substanz fest eingefüllt. Die Erhitzung geschieht mit Öl-, bezw. Metallbädern. Der Apparat nutzt sich kaum ab, selbst bei höheren Temperaturen bleiben die Schliffe glatt und dicht und die inneren Wandflächen oxydieren sich fast gar nicht.

Bei der trocknen Destillation des Dioxybenzalmalonsäurecarbonates erwies sich ein kleiner Zusatz von Calciumcarbonat als vorteilhaft und besser, wie z. B. Kalk, Baryt, Magnesia, Barium- und Magnesiumcarbonat. Während bei Anwendung von Glasgefäßen die Ausbeuten bei Verarbeitung von mehr als 3 g bereits schlechter wurden, kann man mit Hilfe des oben beschriebenen Apparates ohne weiteres 20—30 g verarbeiten, zudem darf man auch unbedenklich die Dauer des Erhitzens, die bei Glasgefäßen eine große Rolle spielt, abkürzen. Die Ausbeute erreicht selbst bei raschem Arbeiten mindestens 33 % der Theorie, so daß 10 g Säure ca. 2 g Styrol ergeben. Die Zersetzungstemperatur liegt zwischen 170° und 230°. Das Styrol geht vollkommen farblos über und erstarrt in der Vorlage krystallinisch, zum Teil sublimiert es auch in feinen Spießen, ähnlich wie Oxalsäure. Durch Lösen in Äther wird es von geringen Mengen schwer

[1]) Der Apparat ist in der hiesigen Kupferwerkstatt von J. Ostler angefertigt worden.

löslicher, mitübergegangener Substanzen getrennt. Die nach dem freiwilligen Verdunsten des Äthers zurückbleibenden Krystalle befreit man auf Ton von etwas anhaftendem Öle und löst sie dann aus einem Gemisch von zwei Teilen Petroläther und einem Teil Äther um.

Vinylbrenzcatechin-carbonat bildet weiße, zentimeterlange, feine, glasglänzende Prismen, die zwischen 65° und 66° zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmelzen. Es ist leicht löslich in allen üblichen Lösungsmitteln außer Petroläther, Ligroin und Wasser. Es verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen und läßt sich mit denselben im Vakuum bei 50° fast ohne Zersetzung übertreiben. Das Carbonat besitzt einen sehr intensiven Geruch nach Guajacol und Styrol, der aber auch einer feinen Nuance nach Vanillin nicht ermangelt. Es gleicht also darin völlig dem Hesperetol von Tiemann und Will[1]). Im Hinblick auf die interessanten Studien von Hans Rupe und K. v. Majewski[2]) über »osmophore Gruppen« ist hier zu konstatieren, daß in geruchschemischer Hinsicht am Benzolkern die Verkettung (I)

$$\text{I.}\quad CO{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3- \qquad \text{II.}\quad {}^{CH_3O}_{HO}{>}C_6H_3-$$

äquivalent ist der Gruppierung (II), denn während das Vinylbrenzcatechincarbonat dem Hesperetol gleicht, besitzt das Protocatechualdehydcarbonat den Geruch des Vanillins, wie bereits mitgeteilt wurde[3]).

0.2872 g Sbst.: 0.6985 g CO_2, 0.1017 g H_2O. — 0.1221 g Sbst.: 0.2988 g CO_2, 0.0424 g H_2O.

$C_9H_6O_3$. Ber. C 66.67, H 3.70.
Gef. » 66.33, 66.73, » 3.96, 3.85.

Molekulargewicht, bestimmt nach der Siedemethode in Äther (0.4161 g Sbst., 12.07 g Äther: 0.375° Erhöhung):

Ber. 162. Gef. 192.

(Der Wert ist etwas zu hoch ausgefallen, weil, wie festgestellt werden konnte, während der Bestimmung ein kleiner Teil des Styrols sich polymerisiert hat.)

Vinylbrenzcatechincarbonat entfärbt Brom in Schwefelkohlenstoff fast momentan, doch konnte bisher kein Dibromid gefaßt werden, weil sehr leicht der Addition eine Bromwasserstoff-Abspaltung nachfolgt.

---

[1]) Die Genannten (loc. cit.) bemerken, daß E. Hoffmann (diese Berichte **9**, 686 [1876]) einen vanilleartigen Geruch bei der Zersetzung von Hesperetinsäure konstatiert hätte, der von Hesperetol herrühre, können aber selbst den Geruch nicht eigentlich vanilleartig finden. Auch der Vanillegeruch des Styrolcarbonates entgeht einem leicht; es bedarf offenbar einer besonderen Disposition der Geruchsnerven, um ihn von dem stark vorherrschenden Guajacolaroma unterscheiden zu können.

[2]) Diese Berichte **33**, 3401 [1900]. [3]) loc. cit.

Vinylbrenzcatechincarbonat zeigt folgende Reaktionen: Mit Eisenchlorid bräunlichgelbe Färbung, wie Dioxybenzalmalonsäurecarbonat, die durch Soda violettbraun wird; in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich rötlichorange, mit Wasser entsteht eine bläulich-weiße, amorphe Fällung: Silberlösung wird schon ohne Ammoniak allmählich schwarz, mit Ammoniak spontan. Mit Alkalien geht es mit tiefgelber, rasch dunkelnder Farbe in Lösung. Bromwasser erzeugt eine harzige Fällung.

Bei der trocknen Destillation entstehen noch andere, nicht näher untersuchte Substanzen in geringer Menge.

---

496. L. Tschugaeff: Über Kobalti-dioxime. II.

[XI. Mitteilung über Komplexverbindungen aus dem Chem. Laboratorium der Kais. Technischen Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 27. Juli 1907.)

Von den bereits in sehr großer Anzahl bekannten Metallammoniakaten verdienen in mancher Hinsicht besonderes Interesse diejenigen Verbindungen, welche die sämtlichen Komponenten des komplexen Moleküls in nicht-ionisiertem Zustande (in der ersten Sphäre nach A. Werner) enthalten, und zwar sind sie beim Studium der Komplexverbindungen von ähnlicher Bedeutung geworden wie z. B. die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe auf dem Gebiete der organischen Chemie.

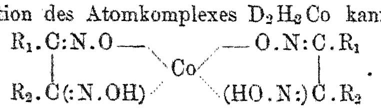
Für die planmäßige Erforschung der Metallammoniakate ist es deshalb von großer Wichtigkeit, allgemeine Methoden zur Darstellung derartiger nicht-ionisierter Anlagerungsverbindungen kennen zu lernen, und da solche Methoden namentlich in der Kobaltiakreihe kaum bekannt sind, so schien es mir von einigem Interesse, über zwei ziemlich allgemeine Reaktionen in aller Kürze zu berichten, welche die Darstellung einer Reihe nichtleitender Komplexverbindungen ermöglicht haben.

Vor kurzem habe ich bereits zwei derartige Verbindungen beschrieben [1], die zur Klasse der von mir zuerst aufgefundenen Dioxime angehören. Es sind dies die beiden Kobaltiverbindungen [2])

---

[1]) Diese Berichte **39**, 2692 [1906]. Untersuchungen über Komplexverbindungen (Moskau 1906), S. 89 u. ff.

[2]) In dieser Mitteilung werden wir wie früher für das Dioximmolekül $R_1.C(:N.OH).C(:N.OH).R_2$ das Symbol DH_2 gebrauchen. Die mutmaßliche Konstitution des Atomkomplexes D_2H_2Co kann folgendermaßen ausgedrückt werden:



$[CoNH_3ClD_2H_2]$ und $[CoD_2H_2NH_3NO_2]$[1]), von welchen in der ersteren das Chloratom, in der zweiten die Nitritogruppe als unmittelbar an das Kobaltatom gebunden gedacht werden muß. Die beiden Verbindungen lassen sich nach prinzipiell einer und derselben Methode darstellen, nämlich durch Wechselwirkung von Dimethylglyoxim mit den Derivaten der Pentamminreihe,

$$[Co5NH_3Cl]X_2 \text{ und } [Co5NH_3NO_2]X_2,$$

in Gegenwart von überschüssigem Ammoniumacetat.

Hierbei hat es sich herausgestellt, daß zum Gelingen der Operation die Gegenwart überschüssiger Säure (Essigsäure) von Wichtigkeit ist. Wird dagegen das während der Reaktion reichlich entstehende Ammoniak nicht sofort gebunden, so lagert es sich in die ursprünglich gebildete Verbindung ein, und es entsteht ein Derivat der Diamminreihe:

$$[CoNH_3XD_2H_2] + NH_3 = [Co2NH_3D_2H_2]X.$$

Wir haben uns zunächst die Aufgabe gestellt, nachzuprüfen, ob diese Methode einer weiteren Verallgemeinerung fähig sei, und ob sich mit ihrer Hilfe auch weitere Repräsentanten der Reihe $[CoNH_3XD_2H_2]$ darstellen lassen.

Es hat sich hierbei erwiesen, daß man in ganz ähnlicher Weise, wie die Nitrito- und Chloroverbindungen, auch die entsprechende Bromverbindung erhält, indem man das Brompentamminbromid mit Dimethylglyoxim in Wechselwirkung bringt.

Die hierbei stattfindende Reaktion entspricht der folgenden Gleichung:

$$[Co5NH_3Br]Br_2 + 2DH_2 = [CoNH_3BrD_2H_2] + 2NH_4Br + 2NH_3.$$

Die in fast theoretischer Ausbeute entstehende Bromverbindung $[CoNH_3BrD_2H_2]$ erwies sich als ein typischer Nichtelektrolyt, da sie den Strom nur äußerst schlecht leitet und auf Silbernitrat in der Kälte nur langsam in Reaktion eintritt. Beim Umkrystallisieren aus heißem, mit etwas Essigsäure versetztem Wasser wird sie in sehr schönen, großen, glänzenden Nadeln von rötlichbrauner Farbe erhalten, deren Analyse[2]) die folgenden Resultate ergab:

0.1974 g Sbst.: 0.0798 g $CoSO_4$. — 0.1674 g Sbst.: 26.7 ccm N (16.5°, 744.5 mm). — 0.1819 g Sbst.: 29.2 ccm N (17°, 734 mm). — 0.3854 g Sbst. (mit Kali destilliert): 0.01808 g NH_3.

Ber.	Co 15.27,	N 18.17,	N-amm.[3]) 3.64.
Gef.	» 15.38,	» 18.17, 17.98,	» 3.86.

[1]) Die beiden Verbindungen sind Derivate des Dimethylglyoxims.

[2]) Einige in dieser Mitteilung angeführte Stickstoffbestimmungen sind von den Praktikanten des hiesigen Laboratoriums ausgeführt worden.

[3]) Leicht abspaltbarer Ammoniakstickstoff.

Die Substanz löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rötlicher Farbe ohne Gasentwicklung auf, und erst bei starkem Erhitzen erleidet sie totale Zersetzung. Eine bei 25° ausgeführte Leitfähigkeitsmessung ergab:

$$v = 2000. \quad \mu = 0.80.$$

Bei weiterem Studium der obigen Reaktion konnte festgestellt werden, daß sich dieselbe auf 1.2 Dioxime $\begin{matrix} R_1.C\,.\,C.R_2 \\ \ddot{} \quad \ddot{} \\ HO.N\;\;N.OH \end{matrix}$ mit verschiedenartigen Substituenten R_1 und R_2 ausdehnen läßt.

So habe ich durch Wechselwirkung von Xantho- bezw. Isoxanthosalzen $[Co\,5\,NH_3\,NO_2]X_2$ mit Methyl-äthyl-glyoxim die schön krystallisierende Verbindung $[CoNH_3(NO_2)D_2H_2]$ erhalten können, welche sich durch ihre Löslichkeit in Alkohol auszeichnet und eine fest gebundene Nitritrogruppe enthält.

Zur Analyse wurden die gelblichbraunen Krystalle aus heißem Alkohol unter Zusatz von Äther umkrystallisiert und bei 100° getrocknet.

0.2020 g Sbst.: 0.0816 g $CoSO_4$. — 0.1123 g Sbst.: 22.2 ccm N (20°, 749 mm).

Ber. Co 15.51, N 22.15.
Gef. » 15.37, » 22.30.

Die Verbindung leitet den elektrischen Strom fast gar nicht und bewirkt keine Bläuung einer mit Schwefelsäure versetzten Jodkaliumstärkelösung. In ähnlicher Weise hat Hr. stud. J. Tischenko auf meine Veranlassung die Chloroverbindung $[CoNH_3D_2H_2Cl]$[1]) aus dem Methyl-glyoxim, $CH_3.C(:N.OH).CH(:N.OH)$, und dem Purpureokobaltchlorid, $[Co\,5\,NH_3Cl]Cl_2$, dargestellt. Auch diese Verbindung erwies sich als ein typischer Nichtelektrolyt.

Merkwürdigerweise versagte aber die Reaktion, als ich versucht habe, auf ähnliche Weise wie die Chloro- und Bromoverbindungen auch das entsprechende Nitratoderivat $[CoD_2H_2NH_3NO_3]$ darzustellen. Als einziges Reaktionsprodukt bei der Einwirkung von Dimethylglyoxim auf das Nitratopentamminnitrat, $[Co\,5\,NH_3NO_3](NO_3)_2$, ließ sich nämlich das Nitrat der Diamminbase $[Co\,2\,NH_3D_2H_2]NO_3$ erhalten.

Recht eigentümliche Verhältnisse liegen bei den Jodverbindungen vor. Jörgensen konnte bekanntlich keine Jodpentamminsalze, $[Co\,5\,NH_3J]X_2$, darstellen, und auch jetzt sind in der Kobaltiakreihe noch keine Komplexverbindungen bekannt, welche fest gebundenes Jod enthalten.

---

[1]) Diese Verbindung soll demnächst in anderem Zusammenhang beschrieben werden.

Nun tritt das Roseopentamminjodid, $[Co 5 NH_3 H_2O]J_3$, sehr leicht mit Dimethylglyoxim in Reaktion, und wird hierbei für die Gegenwart von überschüssiger Essigsäure gesorgt, so bildet sich in reichlicher Menge die Jodverbindung $[Co NH_3 J D_2 H_2]$, welche in schönen, dunkelbraunen Nädelchen krystallisiert.

0.1978 g Sbst.: 0.0708 g $CoSO_4$. — 0.1116 g Sbst.: 16.1 ccm N (20°, 746 mm). — 0.1633 g Sbst.: 23.4 ccm N (17°, 753 mm). — 0.5430 g Sbst. (mit Kali destilliert): 0.0216 g NH_3.

Ber. Co 13.62, N 16.21, N-amm. 3.24.
Gef. » 13.62, » 16.20, 16.48, » 3.27.

Leitfähigkeit bei 25°: μ = ca. 20.

In dieser Verbindung ist das Jodatom zwar nicht so fest gebunden, wie in den entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen, doch kann sie nach der Größe der Leitfähigkeit und nach ihrem chemischen Verhalten den beiden Vertretern der Monoaminreihe sicherlich an die Seite gestellt werden. Bringt man sie mit verdünntem Ammoniak bei Wasserbadwärme zusammen, so geht sie binnen weniger Minuten in das Jodid der Diamminreihe $[Co 2 NH_3 D_2 H_2]J$ über, ein Vorgang, welcher von einem charakteristischen Farbenumschlag begleitet wird. Das hellbräunlich-gelbe Jodid wurde zur Reinigung aus viel heißem Wasser umkrystallisiert. Es erwies sich als identisch mit einem aus dem Chlorid der Diamminbase durch Umsatz mit Jodkalium dargestelltem Präparat. Die Verbindung enthält kein Krystallwasser.

0.1327 g Sbst.: 22.1 ccm N (19°, 740 mm). — 0.4835 g Sbst. (mit Kali destilliert): 0.0368 g NH_3.

Ber. N 18.71, N-amm. 6.24.
Gef. » 18.64, » 6.26.

Leitfähigkeit bei 25°: v = 1000: μ = 91.4.

Das Jodid enthält ein ionisierbares Jodatom und ist zu doppelten Umsetzungen aller Art befähigt. Ein prägnanter Unterschied im chemischen Verhalten der beiden Jodverbindungen tritt beim Vermischen derselben mit angesäuerter Kaliumnitrit-Stärke-Lösung hervor. Die Blaufärbung wird hierbei nur durch das Jodid der Diamminbase bewirkt.

In dem eben geschilderten Verhalten des Roseopentamminjodids ist es eine recht bemerkenswerte Tatsache, daß das Jodatom, welches sich sonst als unfähig erweist, unmittelbar an das Kobaltatom zu treten, beim gleichzeitigen Eintritt des Dioximradikals diese Fähigkeit wieder erhält. Offenbar haben wir es hier mit einer spezifischen Wirkung der Atomgruppe D_2H_2 zu tun, unter deren Einfluß das Komplexmolekül als Ganzes stabilisiert und die Haftintensität des Jodatoms gegenüber dem Kobaltatom außerordentlich erhöht wird.

Ebenso auffallend erscheint das Verhalten des Roseojodids im Vergleich zu den entsprechenden Chlor- und Bromsalzen. Das Roseopentamminbromid, $[Co\,5\,NH_3\,H_2O]\,Br_3$, gibt mit Dimethylglyoxim höchstens Spuren von der Verbindung $[Co\,NH_3\,Br\,D_2\,H_2]$, und das Roseochlorid gibt in diesen Verhältnissen überhaupt keine Chloroverbindung [1]) $[Co\,Cl\,NH_3\,D_2\,H_2]$.

Diese Sonderstellung, welche dem Roseojodid zukommt, wird wohl in der außerordentlichen Beweglichkeit des Jodatoms ihren Grund haben, welches sich verhältnismäßig leicht aus der äußeren in die innere Koordinationssphäre verschieben läßt.

Diese große Beweglichkeit des Jodatoms, welche auch beim Vergleich der 3 Verbindungen $[Co\,NH_3\,Cl\,D_2\,H_2]$, $[Co\,NH_3\,Br\,D_2\,H_2]$ und $[Co\,NH_3\,J\,D_2\,H_2]$ sehr deutlich hervortritt, erinnert lebhaft an das Verhalten der organischen Halogenderivate [2]), in welchen sich bekanntlich ebenfalls das Jodatom durch die maximale Reaktionsfähigkeit auszeichnet.

Nachdem das Verhalten der Pentamminkobaltiake gegenüber α-Dioximen studiert worden war, lag es nahe, auch verschiedene analoge Verbindungen, und vor allem die sehr reaktionsfähige Tetramminkobaltiake in dieser Hinsicht zu prüfen.

Es hat sich nun in der Tat erwiesen, daß die beiden bekannten Halogenverbindungen der Tetramminreihe, die Praseosalze:

$$[Co\,4\,NH_3\,Cl_2]\,Cl \text{ und } [Co\,4\,NH_3\,Br_2]\,Br,$$

ganz ähnlich wie die entsprechenden Pentamminderivate des dreiwertigen Kobalts mit Dimethyl-glyoxim unter Bildung der Verbindungen $[Co\,Cl\,NH_3\,D_2\,H_2]$ bezw. $[Co\,Br\,NH_3\,D_2\,H_2]$ reagieren.

Auch die isomeren Croceo- und Flavosalze scheinen sich in ähnlicher Weise zu verhalten, doch sind hier zur definitiven Entscheidung der Frage noch weitere Untersuchungen nötig.

In der Wechselwirkung zwischen Dimethylglyoxim und den Kobaltiaken der Pentammin- und der Tetramminreihe haben wir somit eine ziemlich allgemeine Methode zur Darstellung von nicht-ionisierten Komplexverbindungen der Form $[Co\,NH_3\,X\,D_2\,H_2]$.

---

[1]) In meiner früheren Mitteilung (Ztschr. für anorgan. Chem. **46**, 160) findet sich die Angabe, daß kleinere Mengen des Chlorides, $[Co\,2\,NH_3\,D_2\,H_2]\,Cl$, auch aus dem Roseochlorid erhältlich sind. Diese Angabe hat sich indessen nicht bestätigt. Sie erklärt sich daraus, daß ich zu meinen ersten Versuchen käufliches, mit etwas Chlorpentamminchlorid (Purpureosalz) verunreinigtes Roseosalz benutzt habe.

[2]) Auch an die von P. Walden festgestellte Tendenz gewisser organischer Jodide zur Ionisation sei an dieser Stelle gedacht.

Eine andere Methode von ganz ähnlicher, vielleicht sogar noch größerer Bedeutung, wurde zuerst für die Pyridinkobaltiake aufgefunden. Später hat es sich erwiesen, daß sie auch für eine Reihe anderer Basen anwendbar ist. Es handelt sich hierbei um einen Autoxydationsprozeß, welcher sich zwischen 1 Mol Kobaltosalz und 1 Mol Dimethylglyoxim in alkoholischer Lösung und in Gegenwart von Pyridin oder einer ähnlichen Base bei Luftzutritt abspielt. So z. B. läßt sich die Bildung der Verbindung [$CoClPyD_2H_2$] durch die folgende Gleichung darstellen:

$$2CoCl_2 + 4DH_2 + 4Py + O = 2[CoPyClD_2H_2] + 2PyHCl + H_2O.$$

Die Reaktion wurde mit Pyridin, α-Picolin, Isochinolin, Acridin usw. durchgeführt. Andererseits können statt des Chloratoms, Brom und Jod, sowie auch verschiedene elektronegative Atomgruppen: NO_2, SCN, NCO, N_3, in das komplexe Molekül eingeführt werden[1]). Auch das Dimethylglyoxim läßt sich durch andere 1.2-Dioxime, z. B. durch das Methyl-äthyl-glyoxim, substituieren.

In sämtlichen untersuchten Fällen wurden hierbei[2]) braune bis rötlichbraune krystallinische Körper erhalten, welche in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln (auch in Wasser) kaum löslich sind und die Eigenschaften der typischen Nichtelektrolyte besitzen. Im folgenden sehen wir von der Beschreibung der einzelnen Verbindungen und deren Darstellungsweise ab und geben nur als Beispiel einige Details über die bereits erwähnte Pyridinverbindung [$CoPyClD_2H_2$]. Zur Darstellung dieser Verbindung werden 5 g krystallisiertes Kobaltchlorid und 5.5 g Dimethylglyoxim in 200 ccm Alkohol (von 95 %) in der Kochhitze aufgelöst und die filtrierte (noch heiße) Lösung mit 2 ccm reinen Pyridins versetzt. Nach 1—1½-stündigem Stehen an der Luft werden die ausgeschiedenen Krystalle auf dem Filter gesammelt, sukzessive mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und an der Luft oder im Exsiccator getrocknet. Gelblichbraune, oft unregelmäßig ausgebildete Krystalle.

0.1634 g Sbst.: 0.0627 g $CoSO_4$. —0.1199 g Sbst.: 18.3 ccm N (17°, 754 mm).

Ber. Co 14.61, N 17.39.

Gef. » 14.60, » 17.57.

Von den übrigen pyridinhaltigen Komplexen verdienen noch die Verbindungen [$CoPyNCOD_2H_2$] und [$CoPyN_3D_2H_2$] aus dem Grunde besondere Erwähnung, daß in denselben wohl die ersten Metallamin-

---

[1]) Oft empfiehlt es sich, hierbei statt des fertigen Kobaltosalzes ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Kobaltoacetat mit dem Alkalisalz der entsprechenden Säure (z. B. KJ, KSCN usw.) zu verwenden.

[2]) Die Ausbeuten kommen meistens den theoretisch berechneten ziemlich nahe.

derivate der Cyansäure und der Stickstoffwasserstoffsäure vorliegen, welche den elektrischen Strom nicht leiten und die Atomkomplexe NCO und N_3 in nicht-ionogenem Zustande enthalten. Die fast vollständig unlöslichen, rotbraunen Krystalle der Verbindung $[CoPyN_3D_2H_2]$ zeichnen sich obendrein noch durch große Beständigkeit aus, was in Anbetracht der Eigenschaften der Stickstoffwasserstoffsäure recht auffallend erscheint.

0.1628 g Sbst.: 0.0609 g $CoSO_4$. — 0.1310 g Sbst.: 31.6 ccm N (20°, 752 mm).

Ber. Co 14.37, N 27.36.
Gef. » 14.23, » 27.31.

Indem wir uns auf diese wenigen Angaben beschränken, schließen wir unsere Mitteilung mit einer Zusammenstellung der sämtlichen, von uns dargestellten und analysierten, nicht dissoziierbaren Komplexverbindungen der Kobaltidioximinreihe und verweisen betreffs der weiteren Details auf die demnächst erscheinende ausführliche Publikation.

Derivate des Dimethyl-glyoxims.

$[CoNH_3ClD_2H_2]$, $[CoNH_3BrD_2H_2]$, $[CoNH_3JD_2H_2]$, $[CoNH_3NO_2D_2H_2]$.
$[CoPyClD_2H_2]$, $[CoPyJD_2H_2]$, $[CoPyNO_2D_2H_2]$,
$[CoPySCND_2H_2]$, $[CoPyNCOD_2H_2]$, $[CoPyN_3D_2H_2]$.
$[CoIsochClD_2H_2]$[1]), $[CoAcrClD_2H_2]$[2]).

Derivate des Methyl-äthyl-glyoxims.

$[CoNH_3NO_2D_2H_2]$, $[CoPySCND_2H_2]$.

Derivate des Methyl-glyoxims.

$[CoClNH_3D_2H_2]$.

497. J. Popovici: Nitrierung des Benzoyl-vanillins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bukarest.]

(Eingegangen am 9. August 1907.)

Nach den Versuchen von Tiemann[3]) verhalten sich das Vanillin und die Vanillinsäure bei der Nitrierung durch Lösen in konzentrierter Salpetersäure völlig analog, indem sie beide vollständig oxydiert werden. Zu neuen Nitroderivaten des Aldehyds gelangte Pschorr[4]), indem er an Stelle des Vanillins die Derivate desselben, das Acetvanillin und den Vanillinmethyläther, in Salpetersäure löste und die Nitroprodukte durch Ausfällen mit Wasser isolierte.

---

[1]) Isoch = Isochinolin. [2]) Acr = Acridin.
[3]) Diese Berichte 9, 945 [1876]. [4]) Diese Berichte 32, 3405 [1899].

Pschorr stellte fest[1]), daß die Nitrogruppe in den beiden Fällen eine verschiedene Stellung einnahm. Es wurde nun das Verhalten des Benzoyl-vanillins, $C_6H_3(CHO)(OCH_3)(O.CO\,C_6H_5)(1:3:4)$, beim Nitrieren durch Lösen in kalter, konzentrierter Salpetersäure untersucht. Die analytische Untersuchung des mit Wasser aus der Salpetersäurelösung gefällten und isolierten Benzoylnitrovanillins ergab, daß in den Kern des Vanillins nur eine Nitrogruppe eintrat, die die *o*-Stellung zur Aldehydgruppe einnahm.

Diese Stellung ergibt sich aus dem Vergleich mit dem durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf (*v*-)*o*-Nitrovanillin erhaltenen (*v*-)*o*-Nitrobenzoylvanillin. Beide Vanillinderivate erweisen sich in ihren physikalischen Eigenschaften als völlig identisch. Eine Mischprobe der beiden Produkte hat keine Änderung des Schmelzpunktes hervorgerufen.

Die beiden Phenylhydrazone erwiesen sich ebenfalls als identisch. Durch Alkali wurde die Verbindung in Benzoesäure und (*v*-)*o*-Nitrovanillin gespalten. Daraus geht hervor, daß, wenn im Vanillin die Hydroxylgruppe den Benzoylrest enthält, ebenso wie beim Acetvanillin, die Nitrogruppe in die *o*-Stellung zur Aldehydgruppe eintritt und ein vizinales Derivat entsteht. Die Ausbeute von ca. 70% der Theorie an (*v*-)*o*-Nitrobenzoylvanillin läßt leicht erkennen, daß die Reaktion hauptsächlich nur in einer Richtung verlaufen ist.

Experimentelles.

Benzoyl-vanillin, $C_6H_3(CHO)(OCH_3)(O.CO\,C_6H_5)$.

Die von Tiemann[2]) in nicht ganz reinem Zustande erhaltene Verbindung wurde später von Wörner[3]) beschrieben. In einer Stöpselflasche werden 5 g Vanillin und 4.6 g (die berechnete Menge) Benzoylchlorid mit 30—40 ccm 10-prozentiger Kalilauge bis zum Verschwinden des Benzoylchloridgeruchs geschüttelt. Die entstandene Emulsion erstarrt allmählich und setzt sich in farblosen Kugeln am Boden der Flasche ab. Es wird abfiltriert und mit kaltem Wasser nachgewaschen.

Aus Alkohol krystallisiert die Substanz in weißen Prismen, die bei 78° schmelzen. Die Verbindung stimmt völlig überein mit der von Wörner beschriebenen. Die Ausbeute beträgt ca. 70% der Theorie.

Das in Eisessiglösung dargestellte Phenylhydrazon des Benzoylvanillins krystallisiert in gelblichen, gut ausgebildeten Prismen aus, die bei 209—210° (korr.) schmelzen. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Eisessig, unlöslich in Wasser.

---

[1]) Ibid. [2]) Diese Berichte **7**, 620 [1874].
[3]) Diese Berichte **29**, 144 [1896].

0.2001 g Sbst.: 14.8 ccm N (22°, 753 mm).
$C_{21}H_{18}O_3N_2$. Ber. N 8.09. Gef. N 8.10.

(*v*-)*o*-Nitro-benzoylvanillin,
$C_6H_2(CHO)(NO_2)(OCH_3)(O.COC_6H_5)(1:2:3:4)$.

Die Nitrierung des Benzoylvanillins wurde unter ähnlichen Bedingungen, wie sie von Pschorr bei der Darstellung des (*v*-)*o*-Nitroacetvanillins[1]) beobachtet worden sind, vorgenommen.

5 g gut getrocknetes Benzoylvanillin werden in die 4-fache Menge gut gekühlter, rauchender Salpetersäure in kleinen Portionen eingetragen und die Temperatur der Lösung zwischen 0° bis —10° gehalten. Nachdem alles zugegeben worden ist, gießt man die Reaktionsmasse in Eiswasser, wobei sich das Nitroprodukt als anfangs öliger, bald fest werdender Niederschlag ausscheidet. Derselbe wird abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen.

Aus Eisessig (löslich 1:5) krystallisiert das Nitrobenzoylvanillin in farblosen, dicken Prismen, die bei 97° schmelzen. Die Ausbeute beträgt ca. 70% der Theorie. Die Substanz ist leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, weniger löslich in Wasser.

Die durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf (*v*-)*o*-Nitrovanillin nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltene Verbindung zeigt dieselben Eigenschaften.

0.1388 g Sbst.: 5.7 ccm N (21°, 751 mm).
$C_{15}H_{11}O_6N$. Ber. N 4.65. Gef. N 4.61.

Das Phenylhydrazon des (*v*-)*o*-Nitrobenzoylvanillins wurde aus Eisessiglösung in goldgelben Tafeln erhalten, die bei 192° schmolzen.

0.1314 g Sbst.: 12.4 ccm N (22°, 754 mm).
$C_{21}H_{17}O_5N_3$. Ber. N 10.74. Gef. N 10.60.

---

498. K. Auwers: Über die Acylderivate des Salicylamids und verwandte Verbindungen.

(Eingegangen am 29. Juli 1907.)

Vor etwa zwei Jahren[2]) wies ich darauf hin, daß die von Titherley und Hicks[3]) beschriebenen isomeren Benzoate des Salicylamids nicht desmotrope Substanzen im Sinne der Formeln

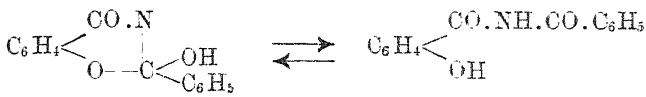
$BzO.C_6H_4.CO.NH_2$	$BzO.C_6H_4.C(OH):NH$
Schmp. 144°, labil	Schmp. 208°, stabil

darstellen könnten, sondern daß die höher schmelzende Modifikation als das *N*-Benzoat, $HO.C_6H_4.CO.NH.Bz$, aufzufassen sei, und schloß

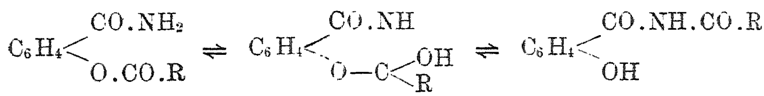
[1]) Diese Berichte **32**, 3405 [1899]. [2]) Diese Berichte **38**, 3256 [1905].
[3]) Journ. Chem. Soc. **87**, 1207 [1905].

daran einige Betrachtungen über die Entstehung dieses Körpers aus dem labilen *O*-Ester.

Auf Grund weiterer, gemeinsam mit McConnan[1]) angestellter Versuche hat inzwischen auch Titherley jene Imidoformel aufgegeben, glaubt jedoch, daß auch die von mir vorgeschlagene Formel nicht mit allen Eigenschaften des hochschmelzenden Isomeren im Einklang stehe, in diesem Körper vielmehr eine tautomer im Sinne der Formeln



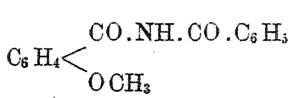
reagierende Substanz vorliege. Ganz allgemein sollen nach Ansicht von McConnan und Titherley die Acylderivate des Salicylamids in den drei isomeren Formen

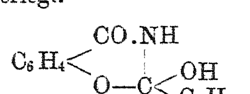


auftreten können, wobei es von der Natur des Radikals R und von den wechselnden äußeren Bedingungen abhängt, ob im gegebenen Falle die cyclische Form oder eine der beiden offenen die beständige ist.

Die Abhandlung der genannten Chemiker enthält eine Menge interessanter Beobachtungen, erbringt jedoch meines Erachtens keinen zwingenden Beweis für das Bestehen der angenommenen cyclischen Modifikation des Benzoylsalicylamids. Da eine Besprechung sämtlicher Einzelheiten der Titherleyschen Arbeit zu weit führen würde, beschränke ich mich auf folgende Punkte:

1. Unter den Gründen, die McConnan und Titherley selbst zugunsten der *N*-Benzoatformel aufführen, dürfte die Tatsache entscheidend sein, daß Diazomethan in ätherischer Lösung die fragliche Benzoylverbindung in ein Benzoat überführt, dem auf Grund einer anderen Darstellung sicher die Konstitution I zukommt. Da nach allen Erfahrungen eine molekulare Umlagerung bei dieser Reaktion sehr unwahrscheinlich ist, wird schon durch diesen Versuch allein die Ringformel II für die Stammsubstanz widerlegt.

I. 

II. 

2. Wenn Titherley erneut ein Argument gegen die Auffassung des Körpers als eines *N*-Benzoats darin erblickt, daß dieser beim Erwärmen mit Ammoniak nicht angegriffen wird, so ist demgegenüber

[1]) Journ. Chem. Soc. **89**, 1318 [1906].

von neuem auf die bereits früher zitierte Arbeit von E. Fischer[1]) zu verweisen, in der dieser Forscher nachgewiesen hat, daß Verseifungsvorgänge verschiedener Art durch salzbildende Gruppen bald mehr, bald weniger gehemmt werden. Die Nichtverseifbarkeit der Verbindung durch Ammoniak unter den gewöhnlichen Bedingungen schließt mithin die *N*-Benzoatformel keineswegs aus, zumal siedende Ammoniakflüssigkeit die Substanz allmählich zersetzt. Ebenso wenig ist mit dieser Formel die Tatsache unvereinbar, daß der Körper beim Erhitzen mit wäßrigem Ammoniak im Rohr in Salicylamid und Benzoesäure zerfällt, statt, wie vielleicht erwartet, in zwei Amid-Moleküle, da eine Reaktion im Sinne der Gleichung

$$C_6H_4<^{CO.NH.CO.C_6H_5}_{OH} + H_2O = C_6H_4<^{CO.NH_2}_{OH} + C_6H_5.COOH$$

unter den Versuchsbedingungen sehr wohl möglich erscheint.

Es wäre interessant gewesen, das Verhalten des *N*-Benzoats vom *p*-Oxybenzamid, bei dem eine cyclische Nebenform nicht möglich ist, gegen Ammoniak kennen zu lernen, aber leider gelang bisher die Darstellung dieser Verbindung nicht. Entweder entstand nur das *O*-Benzoat, oder man erhielt Gemische von diesem mit anderen Substanzen, aus denen sich das gewünschte Isomere nicht isolieren ließ. Die Versuche wurden daher abgebrochen.

Das noch nicht beschriebene *O-Benzoat* des *p-Oxybenzamids* gewinnt man am bequemsten nach der Schotten-Baumannschen Methode.

Weiße Nädelchen aus Eisessig. Schwer löslich in den meisten Mitteln, jedoch leicht in Äther, mäßig in Eisessig. Schmp. 218—220°.

0.1985 g Sbst.: 10.0 ccm N (21.5°, 755 mm).

$C_{14}H_{11}O_3N$. Ber. N 5.8. Gef. N 5.7.

3. Weiter bemühen sich McConnan und Titherley Unterschiede in den Eigenschaften des fraglichen Benzoats und des entsprechenden Acetats, das auch sie als wahren *N*-Ester betrachten, festzustellen und ziehen daraus den Schluß, daß beide Verbindungen einem verschiedenen Typus angehören.

Ihre Argumente sind jedoch anfechtbar, so z. B. der Hinweis darauf, daß die Acetylverbindung mit Eisenchlorid eine stärkere Färbung gibt als das Benzoylderivat, denn dies dürfte lediglich auf die größere Löslichkeit des Acetats in Wasser zurückzuführen sein.

Direkt im Irrtum befinden sich McConnan und Titherley, wenn sie glauben, aus dem kryoskopischen Verhalten jener Körper

[1]) Diese Berichte **31**, 3266 [1898].

eine Verschiedenheit der Struktur beider herleiten zu können. Schon ihre Voraussetzung, daß überhaupt bei den verschiedenen Formen der Acylverbindungen des Salicylamids Unterschiede in kryoskopischer Hinsicht zu erwarten seien, trifft nicht zu. Alle diese Substanzen enthalten nämlich eine Hydroxyl-, Amido- oder Imidogruppe und können sich daher sämtlich in bestimmten Lösungsmitteln [1]) kryoskopisch abnorm verhalten, denn auch die Radikale NH_2 und NH können, wie ich früher [2]) nachgewiesen habe, kryoskopische Anomalien hervorrufen, wenn sie mit negativen Resten verbunden sind.

Daß die hier in Frage stehenden Körper nicht etwa eine Ausnahme von dieser Regel bilden, wird durch die folgenden Bestimmungen bewiesen, bei denen *p*-Dibrombenzol als Lösungsmittel benutzt wurde.

Lösungsmittel g	Substanz g	Beobachtete Erniedrigung in Graden	$\frac{\text{Mol}}{100}$ Subst. auf 1 Mol Lösungsmittel	Gefundenes Mol.-Gew.	Abweichung vom theor. Mol.-Gew. in Prozenten
1. Acetyl-benzamid, $C_6H_4.CO.NH.CO.CH_3 = C_9H_9O_2N = 163$.					
20.0	0.5625	1.619	4.07	215	+ 32.1
20.0	1.1647	3.038	8.43	238	+ 45.9
20 0	1.7193	4.154	12.45	257	+ 57.4
2. *N*-Acetyl-salicylamid [3]), $C_6H_4<^{CO.NH.CO.CH_3}_{OH} = C_9H_9O_3N = 179$.					
20.0	0.2641	0.709	1.74	231	+ 29.0
20.0	0.5157	1.314	3.40	243	+ 35.9
20.0	0.7659	1.847	5.05	257	+ 43.6
20.0	0.9998	2.295	6.59	270	+ 50.9
3. *O*-Benzoyl-salicylamid, $C_6H_4<^{CO.NH_2}_{O.CO.C_6H_5} = C_{14}H_{11}O_3N = 241$.					
20.0	0.1927	0.405	0.94	295	+ 22.4
20.0	0.3791	0.764	1.86	308	+ 27.6
20.0	0.6686	1.190	3.27	348	+ 44.5

Wie ersichtlich, weisen die untersuchten *O*- und *N*-Acylderivate ohne Unterschied das charakteristische Anwachsen der »kryoskopischen« Molekulargewichtswerte auf.

---

[1]) Die von Mc Connan und Titherley u. a. verwendete Essigsäure gehört nicht zu den Lösungsmitteln, in denen kryoskopische Anomalien auftreten.

[2]) Ztschr. für phys. Chem. **23**, 449 [1897]; **30**, 529 [1899].

[3]) Für gefällige Überlassung eines Präparates dieser Verbindung spreche ich der Firma Kalle & Co. meinen verbindlichsten Dank aus.

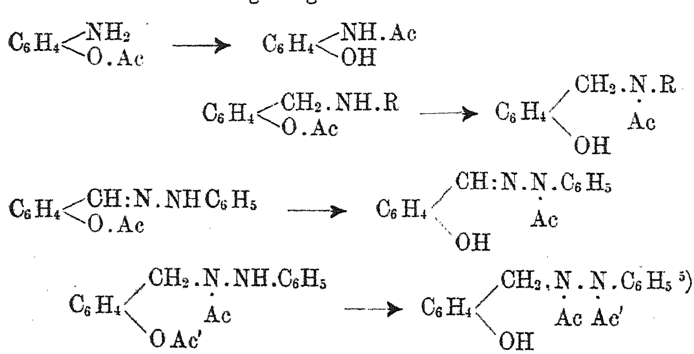
Das fragliche *N*-Benzoat des Salicylamids konnte leider wegen zu geringer Löslichkeit in Dibrombenzol nicht geprüft werden.

4. Analoge Körper, wie das vermeintlich cyclisch gebaute Benzoat, sollen die Cebrianschen[1]) »Cumarazine«, $C_6H_4<\begin{matrix}CH:N\\ O-C<{R \atop OH}\end{matrix}$, sein. Indessen weisen diese Verbindungen keinerlei ausgesprochene Ähnlichkeit im chemischen Verhalten auf und sind überdies ausnahmslos amorphe Pulver, deren Konstitution noch nicht vollkommen sicher festgestellt sein dürfte.

5. Titherley und McConnan sind der Ansicht, daß die Erklärung der von ihnen beobachteten Übergänge isomerer Verbindungen in einander durch die Annahme einer einfachen Wanderung der Acyle eine beispiellose Beweglichkeit der Säurereste voraussetze, und glauben diese Umlagerungen durch ihre Hypothese der cyclischen Zwischenglieder verständlicher zu machen.

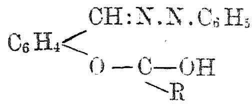
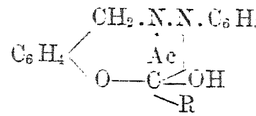
Wenn man jedoch bedenkt, daß nach meinen früheren Untersuchungen[2]) bei bestimmten Gruppen acylierter Amidooxyverbindungen der Säurerest sofort und unter allen Umständen vom Sauerstoff an den Stickstoff tritt, und daß jüngst Willstätter und Veraguth[3]), sowie Eckardt und ich[4]) gezeigt haben, daß bei anderen Verbindungen der umgekehrte Vorgang, Wanderung des Acyls vom Stickstoff zum Sauerstoff, mit ähnlicher oder gleicher Leichtigkeit erfolgt, so kann man an der allerdings oft überraschenden Beweglichkeit selbst verhältnismäßig schwerer Säurereste nicht zweifeln.

Wollte man die Umlagerungen



[1]) Diese Berichte **31**, 1592 [1898].
[2]) Ann. d. Chem. **332**, 159 [1904]. [3]) Diese Berichte **40**, 1432 [1907].
[4]) Diese Berichte **40**, 2154 [1907].
[5]) Noch nicht veröffentlichte Beobachtungen.

sämtlich durch Annahme der Bildung ringförmiger Zwischenprodukte erklären, so würde man zu sehr unwahrscheinlichen Folgerungen genötigt sein; namentlich die Existenz von Körpern der Form


und


mit einem siebengliedrigen Ring würde recht gezwungen sein, ganz abgesehen davon, daß keinerlei Tatsachen zugunsten dieser Auffassung beigebracht werden können.

Auch im Hinblick auf diese allgemeinen Erscheinungen ist nicht anzunehmen, daß die Titherleyschen Körper eine Sonderstellung einnehmen, vielmehr werden die Vorgänge bei ihnen im wesentlichen ähnlicher Natur sein wie bei den anderen umlagerungsfähigen Acylderivaten.

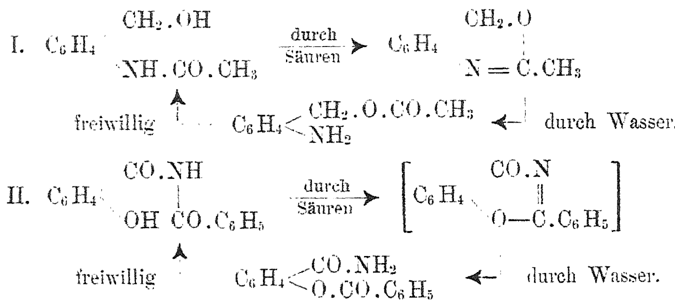
6. In einem Punkte unterscheiden sich allerdings die Acylverbindungen des Salicylamids von den oben aufgeführten Körpern, nämlich in der Fähigkeit der *N*-Derivate, unter bestimmten Bedingungen sich wieder in die *O*-Isomeren zurück zu verwandeln. So geht das unter gewöhnlichen Verhältnissen stabile *N*-Benzoat, Schmp. 208°, wie McConnan und Titherley gefunden haben und ich bestätigen kann, beim Kochen mit Eisessig in das *O*-Benzoat (Schmp. 144°) über. Die gleiche Reaktion tritt offenbar zunächst ein, wenn Phosphoroxychlorid das *N*-Benzoat in Benzoylsalicylnitril, $C_6H_4<^{CN}_{O.Bz}$, verwandelt.

Bei diesen interessanten Reaktionen wird man allerdings die Bildung eines ringförmig gebauten Zwischenkörpers anzunehmen haben, aber nicht des cyclischen Benzoats, sondern eines Wasserabspaltungsproduktes. Die von McConnan und Titherley beobachteten Erscheinungen zeigen nämlich, wie ich schon früher andeutete, eine weitgehende Ähnlichkeit mit den Verhältnissen, wie ich sie bei den Acetaten des *o*-Amidobenzylalkohols festgestellt habe[1]). Dort konnte nachgewiesen werden, daß das *N*-Acetat des Amidoalkohols unter dem wasserentziehenden Einfluß von Säuren in das bicyclische *μ*-Methyl-phenpentoxazol übergeht, aus dem jedoch mit größter Leichtigkeit unter Wiederaufnahme von Wasser das isomere *O*-Acetat des Amidobenzylalkohols entsteht. Dieses lagert sich dann im Laufe einiger Tage von selbst wieder in das an sich beständigere *N*-Acetat um.

Da es auch bei den Titherleyschen Körpern saure Agentien sind, die den Übergang des *N*-Derivats in den *O*-Ester herbeiführen,

[1]) Diese Berichte **37**, 2249 [1904].

so darf man wohl dem sicher bewiesenen Kreisprozeß I als wahrscheinlich das ganz analoge Umwandlungssystem II an die Seite stellen:



7. Unabhängig von allen Spekulationen über den Verlauf dieser Umlagerungen ist die auch von Titherley nicht bestrittene Tatsache, daß die Acylverbindungen des Salicylamids in einer *O*- und einer *N*-Form auftreten können, während die Säurederivate der Körper von dem Schema $C_6H_4<^{CH_2.NH.R}_{OH}$ nur als *N*-Ester zu bestehen vermögen; daß also, wie ich bereits früher betont habe, durch die starke Abschwächung des basischen Charakters der stickstoffhaltigen Gruppe in den Salicylamiden die Neigung zur Umlagerung der *O*-Ester sehr herabgesetzt ist. Da ferner Versuche, über die später berichtet werden soll, ergeben haben, daß auch durch ein weiteres Hinausrücken des basischen Restes in der orthoständigen Seitenkette die Wanderung der Säurereste erschwert wird, so war es fraglich, ob bei dem nächsten Homologen des Salicylamids, dem *o*-Oxyphenyl-acetamid, $C_6H_4<^{CH_2.CO.NH_2}_{OH}$, ein Übertritt der Acyle vom Sauerstoff zum Stickstoff noch möglich sein würde.

Für das *O*-Benzoat darf diese Frage anscheinend verneint werden, wenigstens gelang es nicht, durch die Mittel, die das *O*-Benzoylsalicylamid umlagern, jenen Körper in das isomere *N*-Derivat überzuführen. Ob das gleiche für das leichtere Acetyl gilt, konnte leider nicht geprüft werden, da die Acetylierung des *o*-Oxyphenylacetamids nicht glatt verlief, und die beschränkte Menge des Ausgangsmaterials ein näheres Studium der Reaktion nicht erlaubte.

Das erwähnte *O*-Benzoat erhält man leicht aus *o*-Oxyphenylacetamid[1]) nach der Schotten-Baumannschen Methode.

[1]) Hr. R. Stoermer in Rostock hatte die Liebenswürdigkeit, eine kleine Menge dieses Körpers aus Cumaron für mich herstellen zu lassen, wofür ich aufrichtig danke. Das Präparat stellte rein weiße, perlmutterglänzende Blättchen dar und schmolz noch etwas höher, als Stoermer (Ann. d. Chem. **313**, 86 [1900]) seinerzeit angegeben hat, nämlich bei 118°, statt bei 116—117°.

Weiße, glänzende Blättchen vom Schmp. 162—164° aus Alkohol. Leicht löslich in Eisessig und Äther; mäßig in Methyl- und Äthylalkohol, Benzol und Ligroin.

0.1720 g Sbst.: 8.2 ccm N (18°, 765 mm).

$C_{15}H_{13}O_3N$. Ber. N 5.5. Gef. N 5.5.

Daß die Substanz ein *O*-Ester war, ging daraus hervor, daß sie in Alkalien unlöslich war und von kalter, konzentrierter Schwefelsäure in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt wurde, während nach Titherleys Beobachtungen die analogen *N*-Derivate von kalter Schwefelsäure nicht verändert werden.

Weiter wurde die Konstitution des Körpers durch Umwandlung in das Benzoyl-*o*-oxybenzylcyanid bewiesen. Zu diesem Zweck erhitzte man 2 g Substanz mit 5 g Phosphorpentoxyd 15—20 Minuten auf etwa 125°, bis sich die Masse hellbraun zu färben begann. Nach dem Erkalten zerstörte man das überschüssige Pentoxyd durch Eiswasser, zog mit Äther aus, verrieb den festen Verdunstungsrückstand mit verdünnter Natronlauge und kochte schließlich die auf Ton getrocknete Masse mit Ligroin aus. Bei längerem Stehen schied sich das Nitril aus der Lösung in langen, derben, glänzenden, büschelförmig verwachsenen Nadeln aus, die nochmals aus Ligroin umkrystallisiert wurden. Ausbeute: etwa 1 g.

In den meisten Mitteln leicht löslich; schwer in Ligroin und Petroläther. Schmp. 50°.

0.2034 g Sbst.: 10.8 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{15}H_{11}O_2N$. Ber. N 5.9. Gef. N 6.0.

Um auch das noch nicht bekannte, freie *o*-Oxybenzylcyanid bei dieser Gelegenheit darzustellen, verseifte man 1 g des Benzoats durch knrzes Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge und krystallisierte das von beigemengter Benzoesäure befreite Reaktionsprodukt aus einem Gemisch von Ligroin und wenig Benzol um.

Weiße Nädelchen vom Schmp. 117—119°. Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln mit Ausnahme von Ligroin und Petroläther; ziemlich leicht in heißem Wasser. Gemische des Körpers mit dem bei der gleichen Temperatur schmelzenden Amid zeigten viel tiefere Schmelzpunkte.

0.1243 g Sbst.: 11.4 ccm N (22°, 754 mm).

C_8H_7ON. Ber. N 10.5. Gef. N 10.3.

Wie schon bemerkt, ist das *O*-Benzoat des *o*-Oxyphenylacetamids ein völlig beständiger Körper, denn auch nach mehrstündigem Kochen mit Wasser oder Alkohol wurde er stets unverändert zurückerhalten. Infolgedessen läßt sich die Substanz im Gegensatz zum *O*-Benzoylsalicylamid auf nassem Wege nicht weiter benzoylieren und ähnelt in

dieser Beziehung dem O-Benzoat des p-Oxybenzamids, während das Benzoylsalicylamid nach den Versuchen von Titherley unter gleichen Bedingungen nicht weniger als drei Benzoylgruppen aufnehmen kann, da sofort nach dem Eintritt in die Hydroxylgruppe Wanderung an den Stickstoff erfolgt und dadurch am Sauerstoff Platz für ein neues Benzoyl wird.

Hrn. Dr. E. Rietz spreche ich für seine Mitarbeit bei diesen Versuchen meinen besten Dank aus.

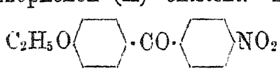
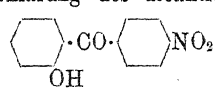
Greifswald, Chemisches Institut.

---

499. K. Auwers und E. Rietz: Über die Verseifbarkeit von Äthern aromatischer Oxyketone.

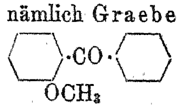
(Eingegangen am 29. Juli 1907.)

Es ist früher[1]) berichtet worden, daß bei der Kondensation von Phenetol mit p-Nitrobenzoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid neben dem normalen Reaktionsprodukt, dem Äthyläther des 4'-Nitro-4-oxybenzophenons (I), in geringerer Menge das freie 4'-Nitro-2-oxybenzophenon (II) entsteht. Zur Erklärung des Reaktionsver-

I.  II. 

laufs hatte man angenommen, daß der Eintritt des Säurerestes bei dieser Friedel-Crafts-Gattermannschen Synthese nicht ausschließlich in o-, sondern z. T. auch in p-Stellung erfolge, und daß die Äther aromatischer o-Oxyketone leichter verseifbar seien als die isomeren p-Derivate.

Bei Versuchen, die zu anderen Zwecken unternommen wurden, haben wir Gelegenheit gehabt, uns von der Richtigkeit der zweiten Annahme an einem besonders auffallenden Beispiel zu überzeugen und dies hat uns dann weiter dazu geführt, einige vergleichende Versuche über die Verseifbarkeit der Äther aromatischer o-, m- und p-Oxyketone anzustellen, da hierüber widersprechende Angaben in der Literatur vorlagen.

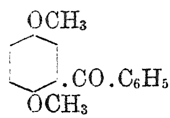
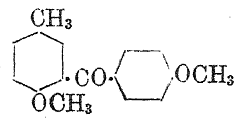
Einerseits fanden nämlich Graebe und Ullmann[2]), daß bei dem Versuch, den Körper  nach der Gattermannschen Methode darzustellen, bereits vollständige Verseifung des Äthers zu

[1]) Auwers, diese Berichte **36**, 3893 [1903].

[2]) Diese Berichte **29**, 824 [1896].

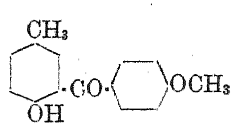
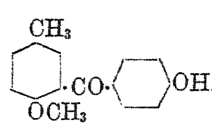
freiem *o*-Oxybenzophenon eintritt, während bei der gleichen Reaktion die isomeren Äther der *m*- und *p*-Reihe nach den Beobachtungen von Ullmann und Goldberg[1]) nicht angegriffen werden.

Im Gegensatz dazu hat kürzlich H. Kauffmann[2]) angenommen, daß bei der partiellen Verseifung der Verbindung III die zum Benzoyl metaständige Methoxylgruppe verseift werde, die orthoständige dagegen erhalten bleibe. Er stützt sich dabei auf die Tatsache, daß der entstandene Monomethyläther durch Behandlung mit Dimethylsulfat leicht wieder in den ursprünglichen Dimethyläther zurückverwandelt werden kann, während in zahlreichen Fällen beobachtet worden ist, daß sich orthoständige Hydroxylgruppen unter den üblichen Bedingungen nur schwer oder gar nicht alkylieren lassen.

III.  IV. 

Besonders eingehend haben wir uns mit dem Keton IV beschäftigt. Dieser Körper läßt sich, ähnlich wie die Kauffmannsche Substanz, durch Aluminiumchlorid nicht vollständig verseifen, sondern die Reaktion bleibt immer bei der Bildung einer monomethylierten Verbindung stehen, die selbst bei 220° von Aluminiumchlorid nicht angegriffen wird. Dagegen wird das andere Methyl so leicht abgespalten, daß bei der Synthese des Dimethyläthers aus *p*-Kresolmethyläther und Anissäurechlorid regelmäßig in ungefähr gleicher Menge das Monomethylderivat entsteht.

Daß dem Produkte der partiellen Verseifung die Formel V zukommt, konnte dadurch bewiesen werden, daß man den isomeren Äther VI durch Kondensation von *p*-Kresolmethyläther mit *p*-Nitrobenzoylchlorid und Ersatz der Nitrogruppe durch Hydroxyl synthetisch gewann.

V.  VI. 

Schmp. 108—109° Schmp. 160°.

Der Äther VI ließ sich mit größter Leichtigkeit zum freien Dioxyketon verseifen, das auch auf anderem Wege erhalten werden konnte.

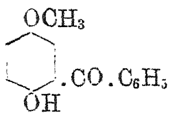
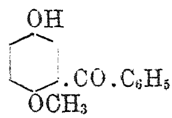
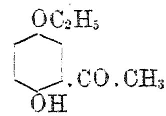
Im Verein mit den oben angeführten Tatsachen beweisen diese Versuche, daß unter gleichen Bedingungen regelmäßig die Äther aro-

---

[1]) Diese Berichte **35**, 2811 [1902]. [2]) Ann. d. Chem. **344**, 46 ff. [1906].

matischer *o*-Oxyketone leichter verseift werden als die analogen *p*-Verbindungen, die von Kauffmann vermutete Parallelität zwischen schwieriger Bildung und schwieriger Verseifbarkeit bei diesen Verbindungen somit nicht besteht.

Daß der von Kauffmann erhaltene Monomethyläther des 2.5-Dioxybenzophenons wirklich der Formel VII und nicht der Formel VIII

VII.  VIII.  IX. 

entspricht, geht aus seinem kryoskopischen Verhalten hervor, denn er liefert, wie erwartet, in Lösungen von *p*-Dibrombenzol völlig normale Gefrierpunktserniedrigungen, während nach zahlreichen Analogien die isomere *m*-Verbindung die bekannten kryoskopischen Anomalien aufweisen würde[1][2].

Nachträglich haben wir gefunden, daß ähnliche Beobachtungen schon an den entsprechenden Derivaten des 2.5-Dioxyacetophenons gemacht worden sind.

R. Behn[3]) gibt an, daß bei der Kondensation des Hydrochinondiäthyläthers mit Acetylchlorid nach der Friedel-Craftsschen Methode vier Körper entstehen: das freie »Hydrochinonmethylketon« (2.5-Dioxyacetophenon), dessen Diacetat, dessen Diäthyläther und ein Monoäthyläther vom Schmp. 55°, für den der Autor die Formel IX als wahrscheinlich bezeichnet.

Diese Vermutung hat sich als zutreffend erwiesen, denn v. Kostanecki, Levi und Tambor[4]) haben später den gleichen Äther — Schmp. 57° — auf anderem Wege gewonnen und seine Konstitution bewiesen.

Auch durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf den fertigen Diäthyläther des Dioxyacetophenons erhielt Behn den gleichen Monoäthyläther.

Ähnliches hat Behn ferner bei den entsprechenden Methylverbindungen festgestellt.

---

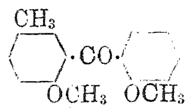
[1]) Vergl. besonders Auwers und Betteridge, Ztschr. f. physikal. Chem. **32**, 39 [1900].

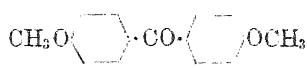
[2]) Einer gefälligen brieflichen Mitteilung von Hrn. H. Kauffmann entnehme ich, daß auch er jetzt dem Monomethyläther die Formel VII erteilt, da er inzwischen beobachtet hat, daß entsprechend in dem Dimethyläther des Nitrohydrochinons das Methoxyl in *o*-Stellung zur Nitrogruppe leichter verseift wird als das andere.

[3]) Inaug.-Diss., Rostock 1897, S. 16 ff.

[4]) Diese Berichte **32**, 328 [1899].

Versuche mit den Äthern einer Reihe anderer Dioxyketone, die hier nicht im einzelnen mitgeteilt werden sollen, führten zu ähnlichen Ergebnissen, wenn auch die Unterschiede in der Verseifbarkeit weniger stark ausgeprägt waren. So ließ sich z. B. die Verbindung X schon bei 100° leicht und glatt durch Aluminiumchlorid verseifen, während der bereits bekannte Dimethyläther von der Formel XI bei 120—130° nur langsam, bei 200° dagegen rasch gespalten wurde.

X. 

XI. 

Erwähnt sei noch, daß in manchen Fällen eine Entscheidung darüber, ob bei der Verseifung eines Dialkyläthers das freie Dioxyketon oder dessen Monoalkyläther entstanden ist, bei den oft nur geringen Unterschieden in der prozentischen Zusammensetzung der Körper durch Bromierung des fraglichen Produktes erbracht werden kann. Die freien Phenole nehmen bei vorsichtiger Bromierung in Eisessiglösung fast immer so viele Bromatome auf, als sie ortho- und paraständige Wasserstoffatome besitzen, während ihre Äther meist weniger hoch bromiert werden. Diese Regel scheint jedoch nicht ausnahmslos zu gelten und ist daher mit Vorsicht zu benutzen.

Experimentelles.

2.4'-Dimethoxy-5-methyl-benzophenon. 8 g Anissäurechlorid und 6 g *p*-Kresolmethyläther in 30 g Schwefelkohlenstoff wurden mit 8 g Aluminiumchlorid einige Stunden auf dem Wasserbade digeriert. Nach der üblichen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches nahm man die entstandenen Produkte in Äther auf und schüttelte diese Lösung mehrfach mit verdünnter Natronlauge. Nach dem Eindunsten des Äthers hinterblieb eine feste, gelbliche Substanz, die aus Ligroin in langen, weißen Nadeln krystallisierte und der Analyse zufolge das normale Produkt der Reaktion, ein Dimethyläther, war.

0.1337 g Sbst.: 0.3690 g CO_2, 0.0748 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O_3$. Ber. C 75.0, H 6.3.
Gef. » 75.2, » 6.2.

Leicht löslich schon in der Kälte in Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol, mäßig in Alkohol, noch weniger in Ligroin. Schmp. 69—70°.

2-Oxy-4'-methoxy-5-methyl-benzophenon. Aus den alkalischen Auszügen der ätherischen Lösung fällte Kohlensäure ein gelbes, krystallinisches Produkt, das sich leicht aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren ließ und sich in der Folge als der Monomethyläther von der angegebenen Konstitution erwies.

0.1880 g Sbst.: 0.5101 g CO_2, 0.1017 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O_3$. Ber. C 74.4, H 5.8.

Gef. » 74.0, » 6.0.

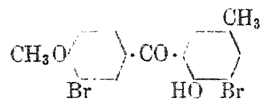
Gelbliche Blättchen vom Schmp. 108—109°. Im allgemeinen ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie beim Dimethyläther.

Als der Körper in eisessigsaurer Lösung bei Wasserbadtemperatur bromiert wurde, schieden sich beim Erkalten schöne gelbe Nädelchen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig konstant bei 168—169° schmolzen. Die Analysen zeigten, daß zwei Atome Brom eingetreten waren.

0.0911 g Sbst.: 0.0858 g AgBr. — 0.1234 g Sbst.: 0.1151 g AgBr.

$C_{15}H_{12}O_3Br_2$. Ber. Br 40.0. Gef. Br 40.1, 39.7.

Nach Analogien ist dem Körper die Formel



zu erteilen.

Leicht löslich in kaltem Äther und Chloroform, sowie warmem Benzol; mäßig in heißem Eisessig; schwer in Alkohol und Ligroin.

Um den Methyläther zu verseifen, erhitzte man ihn nach einander je einen Tag lang mit Aluminiumchlorid auf 100°, 120°, 160° und 220°, erhielt jedoch jedesmal das unveränderte Ausgangsmaterial zurück.

2-Oxy-4'-nitro-5-methyl-benzophenon und sein Methyläther.

Rohes *p*-Nitrobenzoylchlorid aus 25 g Säure, 21 g *p*-Kresolmethyläther, 30 g Aluminiumchlorid und 100 ccm Schwefelkohlenstoff wurden einige Stunden gelinde auf dem Wasserbade erwärmt, worauf man die Reaktionsprodukte wie oben aufarbeitete und trennte.

Der alkaliunlösliche Teil, der Methyläther des Oxyketons, krystallisiert aus Ligroin in goldglänzenden Blättchen, schmilzt bei 101—102° und ist in den meisten Mitteln leicht löslich, mäßig in Äther, Alkohol und Ligroin.

0.2147 g Sbst.: 10.5 ccm N (24°, 761 mm).

$C_{15}H_{13}O_4N$. Ber. N 5.2. Gef. N 5.5.

Das bereits bekannte freie Phenol wurde aus den alkalischen Auszügen des Reaktionsproduktes gewonnen und zeigte den von Auwers und Betteridge[1]) angegebenen Schmp. 142—143°.

2-Oxy-4'-amido-5-methyl-benzophenon und sein Methyläther.

Der oben beschriebene Methyläther ließ sich mit Zinnchlorür und Salzsäure zu dem entsprechenden Amin reduzieren, doch waren die Ausbeuten sehr schlecht. Bessere Ergebnisse erhielten wir bei Verwendung von alkoholischem Schwefelammonium.

---

[1]) Diese Berichte **36**, 3892 [1903].

20 g Nitroderivat (Schmp. 101—102°) löste man in Alkohol, fügte 20 ccm konzentriertes Ammoniak hinzu, leitete in die am Rückflußkühler siedende Flüssigkeit einen Tag lang Schwefelwasserstoffgas ein, filtrierte vom reichlich ausgeschiedenen Schwefel, destillierte den größten Teil des Alkohols ab und nahm den Rückstand in Äther auf. Nachdem die letzte Menge Alkohol durch Schütteln mit Wasser aus der ätherischen Lösung entfernt und diese durch Ätzkali getrocknet worden war, schied sich beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff das salzsaure Salz der Base als voluminöser Krystallbrei aus. Durch andauerndes Verreiben mit verdünnter Natronlauge gewann man aus dem Salz die freie Base als eine krümelige Masse, die aus Benzol umkrystallisiert wurde.

Der Methyläther des Amidoketons bildet feine Nädelchen vom Schmp. 152°, die sich leicht in Alkohol und Eisessig lösen, mäßig in Äther und Benzol, schwer in Ligroin.

0.2170 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{15}H_{15}O_2N$. Ber. N 5.8. Gef. N 6.1.

Die Reduktion des freien Nitrophenols zur Base erfolgte noch schwerer, denn selbst nach dreitägigem Einleiten von Schwefelwasserstoff waren noch beträchtliche Mengen des Nitrokörpers unverändert. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschah im allgemeinen in ähnlicher Weise, nur wurde die ätherische Lösung mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und das Amidophenol aus der Lösung, die beim Verreiben seines Chlorhydrats mit Natronlauge entstanden war, durch Kohlensäure gefällt.

Das Amido-oxyketon krystallisiert aus verdünnter Essigsäure in Blättchen, schmilzt bei 137° und wird von den meisten Lösungsmitteln leicht aufgenommen, jedoch nur mäßig von Benzol und schwer von Ligroin.

0.1446 g Sbst.: 7.8 ccm N (15°, 756 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N$. Ber. N 6.2. Gef. N 6.3.

2.4'-Dioxy-5-methyl-benzophenon und dessen 2-Methyläther.

Zur Umwandlung des amidierten Äthers vom Schmp. 152° in das zugehörige Phenol löste man die Base in ungefähr 20-prozentiger Schwefelsäure, erhitzte die Flüssigkeit durch Einleiten von Wasserdampf zum Sieden und ließ dazu die berechnete Menge Nitritlösung fließen. Mach dem Erkalten nahm man das ausgeschiedene Gemisch von erstarrter brauner Substanz und weißen Krystallen in Natronlauge auf, fällte mit Schwefelsäure und krystallisierte den Körper schließlich aus Benzol um.

0.1278 g Sbst.: 0.3478 g CO_2, 0.0705 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O_3$. Ber. C 74.4, H 5.8.
Gef. » 74.2, » 6.1.

Glänzende Blättchen vom Schmp. 160°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, mäßig in Benzol, schwer in Ligroin.

Nicht nur der höhere Schmelzpunkt unterscheidet diesen Methyläther von der oben beschriebenen isomeren, bei 108—109° schmelzenden Verbindung, sondern auch seine Verseifbarkeit, denn bei 150° — wahrscheinlich schon bei niedrigerer Temperatur — wird er glatt in das beiden Äthern zugrunde liegende Dioxyketon verwandelt, das bei 150—151° schmilzt und aus Benzol in feinen, gelblich gefärbten Nädelchen krystallisiert. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie die seines Äthers.

0.1128 g Sbst.: 0.3035 g CO_2, 0.0564 g H_2O.

$C_{14}H_{12}O_3$. Ber. C 73.7, H 5.3.
Gef. » 73.4, » 5.6.

Die gleiche Verbindung erhält man, wenn man das Amidooxyketon (Schmp. 137°) in genau derselben Weise wie dessen Äther diazotiert und verkocht.

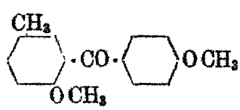
Im Gegensatz zu dem Äther vom Schmp. 108—109° liefert das Dioxyketon in essigsaurer Lösung ein Tribromderivat.

0.0900 g Sbst.: 0.1090 g AgBr.

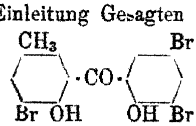
$C_{14}H_9O_3Br_3$. Ber. Br 51.6. Gef. Br 51.5.

Gelbe Nädelchen aus Eisessig. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, mäßig in Eisessig, schwer in Alkohol und Ligroin. Schmp. 211.5 —212.5°.

Zur Darstellung des in der Einleitung erwähnten Ketons



kondensierte man das nach Angaben von E. Fischer und Slimmer[1]) gewonnene Chlorid der Methylsalicylsäure mit *p*-Kresolmethyläther. Von der Reindarstellung der Verbindung wurde abgesehen, vielmehr das ölige Reaktionsprodukt direkt einen Tag lang mit Aluminiumchlorid auf 100° erwärmt. Um zu entscheiden, ob in der entstandenen, alkalilöslichen Substanz das freie, zweiwertige Phenol oder ein Monomethyläther von ihm vorliege, behandelte man sie, gleichfalls ohne weitere Reinigung, in Eisessig mit Brom. Beim Erkalten schieden sich gelbe Krystalle aus, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Eisessig unter vorhergehendem Erweichen bei 190° schmolzen.

Eine Brombestimmung ließ erkennen, daß der Körper drei Atome Brom enthielt, also nach dem in der Einleitung Gesagten ein Derivat des freien Dioxyketons war, dem die Formel  zu erteilen ist.

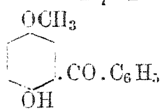
0.1200 g Sbst.: 0.1451 g AgBr.

$C_{14}H_9O_3Br_3$. Ber. Br 51.6. Gef. Br 51.5.

---

1) Diese Berichte 36, 2585 [1903].

Kryoskopische Untersuchung des Kauffmannschen Ketons in *p*-Dibrombenzol.



$= C_{14}H_{12}O_3 = 228.$

Lösungsmittel g	Substanz g	Beobachtete Erniedrigung in Graden	$\frac{\text{Mol}}{100}$ Subst. auf 1 Mol Lösungsmittel	Gefundenes Mol.-Gew.	Abweichung vom theor. Mol.-Gew. in Prozenten
20.0	0.3716	0.982	1.92	235	+ 2.9
20.0	0.7756	2.013	4.01	239	+ 4.8
20.0	1.1938	3.059	6.18	242	+ 6.1

Greifswald, Chemisches Institut.

---

500. F. W. Semmler und Alfred Hoffmann: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (Untersuchungen über das Sesquiterpen Cedren).

[Mitteilung aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. Juli 1907.)

Bisherige Untersuchungen über das Cedren[1]).

Mit dem Namen »Cedren« bezeichnet man ein Sesquiterpen, das verschiedenen Ursprungs sein kann. Im wesentlichen haben wir das in der Natur vorkommende »natürliche Cedren« zu unterscheiden von dem »künstlichen Cedren«; letzteres wird aus Sesquiterpenalkoholen $C_{15}H_{26}O$ gewonnen. Es soll an dieser Stelle nicht erörtert werden, ob das natürliche und künstliche Cedren identisch sind.

Zum Vorkommen des natürlichen Cedrens ist zu bemerken, daß es bisher mit Sicherheit nur im Cedernholzöl nachgewiesen wurde. Das Cedernholz stammt von *Juniperus virginiana*, von einer nordamerikanischen Conifere; das Cedernholz wird unter anderm zur Bleistiftfabrikation verwendet. Das Öl aus diesem Holz wird durch Wasserdampfdestillation zu 2.5—4.5 % gewonnen und dient im eingedickten Zustande als Immersionsflüssigkeit in der Mikroskopie. Wegen seines billigen Preises dient das Cedernholzöl als Verfälschungs-

1) Vergl. Semmler, Die ätherischen Öle, Bd. II, S. 207, und Alfred Hoffmann, Inaug.-Diss., Berlin 1907.

mittel für andere Öle. Die ersten chemischen Untersuchungen rühren von Walter[1]) aus dem Jahre 1841 her; Walter stellte fest, daß im Cedernholzöl ein fester Bestandteil, der Cederncampher, und ein Kohlenwasserstoff, der flüssig ist, vorkommen. Walter schlägt für die beiden Bestandteile die Formeln $C_{16}H_{28}O$ und $C_{16}H_{26}$ vor. Gerhardt[2]) verwirft diese Formeln und schlägt $C_{15}H_{26}O$ und $C_{15}H_{24}$ vor. In der Folgezeit wurde diese Ansicht Gerhardts durch die Versuche bestätigt.

Die wichtigste Untersuchung über das Cedren rührt von Rousset[3]) her; Rousset fand unter anderem, daß durch Oxydation des Cedrens mit Chromsäure ein Produkt $C_{15}H_{24}O$ entstehe, das er »Cedron« nennt, und das durch Reduktion in einen Alkohol $C_{15}H_{26}O$, das »Isocedrol«, übergehe. Wie wir weiter unten zeigen werden, stehen unsere Resultate mit diesen Ergebnissen Roussets nicht im Einklang. Als physikalische Daten des Cedrens werden angegeben: Sdp. 261—263°, $d_{15} = 0.936—0.939$, $n_D = 1.5015$, $\alpha_D = -47°54'$ bis $-60°52'$. Aus diesen Daten kann man schließen, daß ein tricyclisches, einfach ungesättigtes Sesquiterpen vorliegt. Es ist aber bisher durchaus unbekannt, in welche Klasse von Sesquiterpenen das Cedren zu rechnen ist[4]); ebenso wenig ist etwas über die nähere chemische Konstitution des Moleküls bekannt. Nachstehende Untersuchung soll einen Beitrag zur Konstitutionsfrage des Cedrens liefern.

Eigene Untersuchungen.

I. Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Von Hause aus ist es nicht ausgeschlossen, daß im Cedren, für das wir konstatierten: $Sdp_{12}. = 124—126°$, $d_{15} = 0.9354$, $\alpha_D = -55°$ (100-mm-Rohr), $n_D = 1.50233$, trotz des ziemlich einheitlichen Siedepunkts ein Gemenge vorlag. In der Tat erhält man nach vollendeter Oxydation des Cedrens mit Kaliumpermanganat als indifferentes Produkt bei der fraktionierten Destillation Anteile, die einen ähnlichen Siedepunkt haben wie das Ausgangsmaterial, jedoch bei weitem niedriger polarisieren. Schon hieraus geht hervor, daß das Rohcedren nicht ganz einheitlich ist, trotz seiner konstanten physikalischen Eigenschaften. Jedoch ergibt die Oxydation mit Kaliumpermanganat andererseits, daß das Rohcedren der Hauptsache nach aus einem einfach ungesättigten, tricyclischen Sesquiterpen besteht.

---

[1]) Ann. chim. phys. [3] **1**, 498; **8**, 354; Ann. d. Chem. **39**, 249 [1841].
[2]) Lehrbuch 1856, Bd. IV, 353. [3]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 485 [1897].
[4]) Vergl. F. W. Semmler, nachfolgende Abhandlung.

Cedrenglykol, $C_{15}H_{26}O_2$.

10 g Cedren werden in wäßrigem Aceton gelöst und allmählich ca. 10 g fein gepulvertes Kaliumpermanganat eingetragen. Nach dem Abtreiben der flüchtigsten Produkte mit Wasserdampf wird der Rückstand abgesaugt und sowohl das Filtrat, als auch der Braunstein wiederholt ausgeäthert. Der Äther hinterläßt nach dem Abdestillieren ein Produkt. das im Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Die höchst siedenden Anteile enthalten das Glykol. Die Fraktion vom Sdp_{11}. = 180—190° wurde aus Äther umkrystallisiert; aus Aceton erhält man das Glykol in zentimeterlangen, säulenförmigen Prismen: Schmp. 160°. Sdp_{12}. = 186—187°, d_{15} = 1.053 (flüssig).

0.1164 g Sbst.: 0.3208 g CO_2, 0.1128 g H_2O

$C_{15}H_{26}O_2$. Ber. C 75.60, H 10.90.
Gef. » 75.17, » 10.77.

Das Glykol läßt sich sublimieren und gibt, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die charakteristische Glykolreaktion, indem beim Erwärmen Trübung auftritt. Gegen Kaliumpermanganat ist es außerordentlich beständig; mit Essigsäureanhydrid gekocht, reagiert es ebenfalls nur sehr träge, so daß Veresterung nur außerordentlich langsam vor sich geht. Das Glykol entsteht in einer Ausbeute von ca. 12—15 % des angewandten Cedrens, ist leicht zu isolieren und dürfte sich zum Nachweis des Cedrens eignen.

Cedren-Ketoaldehyd oder Diketon, $C_{15}H_{24}O_2$.

Das bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eben erwähnte indifferente Rohprodukt ergibt als Fraktion, die niedriger siedet als das Glykol, einen Anteil vom Sdp_{10}. = 165—170°. Nach weiterer Fraktionierung erhält man hauptsächlich Anteile vom Sdp_{10}. = 165°, d_{15} = 1.055.

0.1383 g Sbst.: 0.3839 g CO_2, 0.1250 g H_2O.

$C_{15}H_{24}O_2$. Ber. C 76.3, H 10.17.
Gef. » 75.7, » 10.03.

Hieraus wurde ein Disemicarbazon vom Schmp. 234° erhalten.

0.0859 g Sbst.: 0.1839 g CO_2, 0.0678 g H_2O. — 0.0737 g Sbst.: 15.8 ccm N (22.5°, 759 mm).

$C_{17}H_{30}O_2N_6$. Ber. C 58.2, H 8.5, N 24.0.
Gef. » 58.4, » 8.8, » 24.2.

Mit Phthalsäureanhydrid läßt sich der zugrunde liegende Körper aus dem Semicarbazon nicht regenerieren, sondern es entsteht hierbei

ein Zersetzungsprodukt. Da als Hauptprodukt der Oxydation eine Ketosäure entsteht, so dürfte vorliegender Körper $C_{15}H_{24}O_2$ event. der zugehörige Ketoaldehyd sein.

Cedrenketosäure, $C_{15}H_{24}O_3$.

Bei der Oxydation des Cedrens mit Kaliumpermanganat erhält man außer den erwähnten indifferenten Produkten hauptsächlich saure Produkte, wenn man größere Mengen von Kaliumpermanganat zur Anwendung bringt. Nach der Abdestillation und Ausätherung der indifferenten Produkte wird die alkalische Lösung unter Einleiten von Kohlensäure auf dem Wasserbade eingeengt, die Säure durch Schwefelsäure unter Eiskühlung in Freiheit gesetzt und im Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge destilliert: $Sdp_{11} = 215—222^0$, außerdem ist ein Vorlauf und Nachlauf vorhanden.

Analyse der Hauptfraktion: 0.1208 g Sbst.: 0.3137 g CO_2, 0.0982 g H_2O.

$C_{15}H_{24}O_3$. Ber. C 71.40, H 9.50.
Gef. » 70.82, » 9.03.

Natürlich ist die durch fraktionierte Destillation gewonnene Säure noch nicht ganz einheitlich.

Das Semicarbazon der Ketosäure zeigt den Schmp. 245°.

0.1604 g Sbst.: 18.2 ccm N (18°, 765 mm).

$C_{16}H_{27}O_3N_3$. Ber. N 13.1. Gef. N 13.5.

Das Oxim der Ketosäure, in der üblichen Weise dargestellt, zeigt einen unscharfen Schmelzpunkt von 60°, bei weiterem Erhitzen tritt bei 100° Aufschäumen ein.

0.1621 g Sbst.: 7.9 ccm N (16°, 766 mm).

$C_{15}H_{25}O_3N$. Ber. N 5.24. Gef. N 5.7.

Cedrenketosäure-methylester, $C_{16}H_{26}O_3$, zeigt $Sdp_8 = 160—165^0$, $d_{15} = 1.054$, $n_D = 1.484$.

0.1177 g Sbst.: 0.3103 g CO_2, 0.0998 g H_2O.

$C_{16}H_{26}O_3$. Ber. C 72.20, H 9.80.
Gef. » 71.88, » 9.42.

Das Semicarbazon des Ketoesters bildet eine lockere, feinkrystallinische Masse vom Schmp. 180°.

Die Cedrendicarbonsäure, $C_{14}H_{22}O_4$, wird aus der Ketosäure durch Einwirkung von alkalischer Bromlösung erhalten. 3 g Ketosäure werden in verdünnter, überschüssiger Natronlauge gelöst und allmählich eine Lösung von 10 g Brom, 125 g Wasser und 7.5 g Natriumhydroxyd hinzugesetzt. Es tritt reichliche Bromoformabscheidung ein. Die Dicarbonsäure wurde hieraus in der üblichen Weise isoliert und als zähflüssiges Öl erhalten.

Der Dicarbonsäure-methylester, $C_{16}H_{26}O_4$, wurde aus dem Silbersalz mit Jodmethyl hergestellt, $Sdp_{11}. = 165—173^0$, $n_D = 1.47936$, $d_{15} = 1.081$.

II. Oxydation des Cedrens mit Ozon.

Die Oxydation des Cedrens mit Ozon bei Gegenwart von Wasser ergab unter anderem eine Fraktion vom $Sdp_{11}. = 158—175^0$. Diese Fraktion lieferte mit Semicarbazid ein Semicarbazon vom Schmp. 234°, das mit dem Semicarbazon des oben erwähnten Ketoaldehyds bezw. Diketons keine Schmelzpunktsdepression ergab.

Oxydation des Cedrens mittels Chromsäure.

Wie oben erwähnt, will Rousset bei der Oxydation des Cedrens mit Chromsäure in Eisessig ein Keton $C_{15}H_{24}O$ erhalten haben, das er »Cedron« nennt. Bei der Nachprüfung dieser Oxydation kamen wir zu anderen Resultaten.

40 g Cedren werden in 300 g Eisessig gelöst und unter Umrühren mittels einer Turbine allmählich eine Lösung von 42 g Chromsäure in Eisessig hinzugelassen, so daß diese Operation ca. 1 Stunde dauert. Alsdann wird sofort auf dem siedenden Wasserbade $^1/_2$ Stunde erhitzt, das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, ausgeäthert und in der üblichen Weise weiter verarbeitet. Bei der fraktionierten Destillation des Rohprodukts siedete der größte Teil zwischen 145—155° unter 11 mm Druck; die weitere Untersuchung ergab jedoch, daß kein einheitliches Produkt vorlag. Recht langwierige Untersuchungen führten schließlich zu dem Resultat, daß man die Semicarbazone als Trennungsmittel benutzen konnte. Es stellte sich heraus, daß im wesentlichen bei der Oxydation mit Chromsäure ein hochpolarisierendes Keton und ein solches von schwächerem Drehungsvermögen entstehen. Obige Fraktion vom $Sdp_{11}. = 145—155^0$ zeigt eine Polarisation von —60°. Zur Trennung der Ketone wurde folgendermaßen verfahren:

25 g Rohcedron werden mit 18 g Semicarbazidchlorhydrat und 13.3 g Natriumacetat zum Semicarbazon angesetzt und im geschlossenen Gefäß 2 Wochen lang stehen gelassen. Durch öfteres Reiben mit dem Glasstabe erreicht man, daß schließlich ein dicker Brei von Krystallen entsteht. Dieses Semicarbazon wird abgesaugt, abgepreßt und aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert.

0.1300 g Sbst.: 0.3307 g CO_2, 0.1063 g H_2O. — 0.1569 g Sbst.: 20.3 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{16}H_{25}ON_3$. Ber. C 69.80, H 9.09, N 15.27.
Gef. » 69.38, » 9.00, » 14.87.

Cedron, $C_{15}H_{22}O$.

15 g des eben erwähnten Semicarbazons werden mit Wasserdampf destilliert, indem allmählich 150 g Phthalsäureanhydrid hinzugesetzt

werden; das Keton geht sehr langsam über, so daß die Wasserdampfdestillation ca. 5 Stunden erfordert. Das Wasserdampfdestillat wird mit Ammoniumsulfat ausgesalzen und ausgeäthert. Der Äther hinterläßt nach dem Absieden ein Produkt (6 g), das nunmehr folgende Eigenschaft besitzt: schwach gelblich gefärbtes Öl von intensivem Cedernholzgeruch, Sdp$_{9}$. = 147—150.5°, $d_{12.5}$ = 1.011, n_D = 1.51202, Mol.-Ref. gef. 64.68, während sich für $C_{15}H_{22}O$ 63.03 und $C_{15}H_{22}O$ $\overline{\overline{\ }}$ = 64.72 berechnen, α_D = —91° 30′ (100-mm-Rohr); hiernach hat die Polarisation dem Rohketon gegenüber ganz bedeutend zugenommen.

0.1299 g Sbst.: 0.3917 g CO_2, 0.1164 g H_2O.

$C_{15}H_{22}O$. Ber. C 82.57, H 10.10.
Gef. » 82.24, » 9.96.

Dieses regenerierte Keton gibt dasselbe Semicarbazon vom Schmp. 242—243°. Die Analysen lassen keinen Zweifel, daß wir in diesem Keton, das das Hauptprodukt der Oxydation des Cedrens mit Chromsäure darstellt, eine Verbindung $C_{15}H_{22}O$ haben; dieses Keton $C_{15}H_{22}O$ soll nunmehr als »Cedron« bezeichnet werden. Zweifellos hat Rousset in seinem Cedron keine einheitliche Verbindung in Händen gehabt, wie schon daraus hervorgeht, daß das Rohcedron mittels der Semicarbazone in verschiedene Ketone zerlegt werden kann (vergl. weiter unten).

Dihydroisocedrol, $C_{15}H_{26}O$. 4 g Keton (α_D = —91° 30′) werden in 40 ccm absolutem Alkohol gelöst, am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und allmählich 12 g Natrium unter event. Nachfügen von absolutem Alkohol hinzugefügt. Nach dem Verbrauch des Natriums wird das Ganze in Wasser gegossen, ausgeäthert, der Äther in Wasser gegossen und in der üblichen Weise weiter verarbeitet. Der entstehende Alkohol zeigt: Sdp$_{9.5}$. = 148—151°, d_{18} = 1.007, n_D = 1.51202, α_D = —20° 30′, Mol.-Ref. gef. 66.12, ber. für Alkohol $C_{15}H_{26}O$ 66.36.

0.1208 g Sbst.: 0.3605 g CO_2, 0.1256 g H_2O.

$C_{15}H_{26}O$. Ber. C 81.10, H 11.70.
Gef. » 81.38, » 11.54.

Aus diesem Befunde ergibt sich, daß nicht nur die Ketogruppe des Cedrons reduziert ist, sondern auch die doppelte Bindung. Hieraus folgt, daß die doppelte Bindung im Cedron der Ketogruppe benachbart stehen muß.

Niedrig polarisierendes Keton.

Außer dem oben angegebenen Semicarbazon, das aus dem Rohketon, welches sich bei der Oxydation des Cedrens mit Chromsäure bildet, entsteht, bleibt in der alkoholisch-wäßrigen Lösung ein zweites

Semicarbazon gelöst zurück, das auf Zusatz von Wasser ausgefällt werden kann, aber keinen guten Schmelzpunkt besitzt.

Um das diesem Semicarbazon zugrunde liegende Keton zu gewinnen, wird obige Mutterlauge des festen Semicarbazons mit Wasserdampf destilliert; aus dem Destillationsrückstande scheidet sich das Semicarbazon häufig in guten Krystallen ab. Es wird jedoch nicht isoliert, sondern mit Phthalsäureanhydrid im Wasserdampfstrom zersetzt. Es destilliert ein Keton über, das nicht einheitlicher Natur ist, sondern unter anderem auch noch von dem hoch polarisierenden Keton enthält. Die Hauptmenge zeigt: $Sdp_{10}. = 148-152^0$, $d_{16} = 1.005$, $\alpha_D = -40^0$, die Analysenzahlen schwanken: C 81.8—82.1, H 10.5—10.6.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß außer diesen Ketonen bei der Oxydation des Cedrens mit Chromsäure auch aldehydische Bestandteile entstehen; ja man könnte annehmen, daß der hoch polarisierende Körper $C_{15}H_{22}O$ ein Aldehyd sei, dessen Entstehung sich aus Cedren $C_{15}H_{24}$ sehr gut erklären ließe, jedoch zeigt dieser Körper $C_{15}H_{22}O$ nur äußerst schwache Silberspiegelbildung, so daß bisher eine Säure $C_{15}H_{22}O_2$ nicht isoliert werden konnte; allerdings sind diese Versuche noch nicht abgeschlossen.

Oxim aus Rohcedron. Das Rohcedron $\alpha_D = -36^0$ reagiert mit Hydroxylamin, wobei ein Oxim als zähflüssiges Öl entsteht, dessen Siedepunkt unter 11 mm Druck bei ca. 160—180° liegt.

Amin $C_{15}H_{27}N$ aus Rohcedron-oxim. Erwähntes Oxim wurde mit Natrium und absolutem Alkohol reduziert, wobei eine Base entsteht:

$Sdp_9. = 145-150^0$, $d_{15} = 0.979$, $n_D = 1.5097$, $\alpha_D = -20^0\ 36'$.

0.1303 g Sbst.: 0.3890 g CO_2, 0.1420 g H_2O. — 0.2024 g Sbst.: 10.3 ccm N (15°, 754 mm).

$C_{15}H_{27}N$. Ber. C 81.4, H 12.20, N 6.30.
Gef. » 81.4, » 12.08, » 5.87.

Das Platinsalz, $(C_{15}H_{27}N)_2.H_2PtCl_6$, ergab:

0.0564 Sbst.: 0.0131 g Pt.

Ber. Pt 22.8. Gef. Pt 23.2.

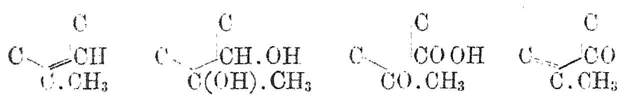
Dihydrocedren, $C_{15}H_{26}$.

8 g Cedren, 10 g konzentrierte Jodwasserstoffsäure und 1.5 g roter Phosphor wurden in Bombenröhren 5 Stunden auf 180—210° erhitzt, schließlich das Einwirkungsprodukt mit Natrium und Alkohol reduziert: $Sdp_{10}. = 116-122^0$, $d_{15} = 0.9052$, $n_D = 1.48721$.

0.0834 g Sbst.: 0.2661 g CO_2, 0.0937 g H_2O.

$C_{15}H_{26}$. Ber. C 87.30, H 12.67.
Gef. » 87.05, » 12.46.

Für die Konstitution des Cedrens ergibt sich aus den angestellten Versuchen, daß das Rohcedren der Hauptsache nach aus einem Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ besteht, der eine doppelte Bindung aufweist. Über die Lage der doppelten Bindung dürfte soviel zu folgern sein, daß eine Gruppierung wie (I) vorliegt, woraus die Bildung des Glykols $C_{15}H_{26}O_2$ (II), der Ketosäure $C_{15}H_{24}O_3$ (III) usw. sich ergibt. Das Keton, Cedron $C_{15}H_{22}O$, dürfte eine Gruppierung (IV) aufweisen. Jedoch können erst weitere Untersuchungen diese Fragen entscheiden.



I. II. III. IV.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Das Rohcedren enthält ein einfach ungesättigtes tricyclisches Sesquiterpen, »Cedren« $C_{15}H_{24}$, das zu denjenigen Sesquiterpenen zu rechnen ist, welche außer dem Naphthalinring noch einen Ring angelagert enthalten, so daß event. ein hydriertes Anthracen oder Phenanthren oder Acenaphthen vorliegt. Jedenfalls dürfte dieses Cedren kein tricyclisches Naphthalin mit einer Brückenbindung sein, wie sie etwa im Camphan, Pinan oder Tanacetan vorkommt.

2. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat lassen sich aus dem Cedren ein gut krystallisiertes Glykol vom Schmp. 160°, ein Ketoaldehyd und eine Methylketosäure gewinnen.

3. Das Cedron Roussets hat nicht die Formel $C_{15}H_{24}O$, sondern $C_{15}H_{22}O$.

Berlin, Ende Juli 1907.

---

501. St. Opolski: Über Salze und Ester aus Benzolsulfonitraniliden.

(Eingegangen am 1. August 1907.)

Ganz ähnliche Erscheinungen, wie sie die Nitrophenole bei der Bildung von Salzen und Äthern aufweisen, lassen sich auch bei denjenigen Nitranilin-Derivaten beobachten, welche durch Einführung eines Säurerestes die Fähigkeit erhalten haben, mit Alkalien Salze zu bilden. Als Vertreter derselben wurden die Benzolsulfo-nitranilide, $C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_4.NO_2$, gewählt.

Das *p*- und *m*-Nitroderivat sind praktisch farblos, das *o*-Derivat dagegen deutlich gelb. Doch liefert auch das letztere durch Alkylierung des Silbersalzes einen farblosen Methyläther, welcher der Formel $C_6H_5.SO_2.N(CH_3).C_6H_4.NO_2$ entspricht. Somit ist der Typus der echten Nitraniline farblos; die farblosen *p*- und *m*-Derivate sind also echte Nitranilin-Derivate von der Formel $NO_2.C_6H_4.NH.SO_2.C_6H_5$, während die gelbe *o*-Verbindung zum Teil isomerisiert ist. Dem entspricht, daß die Farbe der Lösungen von der Natur des Lösungsmittels und von der Temperatur abhängt; die Lösungen stellen somit Gleichgewichte der ursprünglichen *leuko*-Formen und der chemisch veränderten *chromo*-Formen dar, wobei eventuell, wie z. B. in den gelben Alkohollösungen lockere Additionsprodukte der Nitrokörper mit dem Alkohol

$$\left(R.N\begin{matrix}\nearrow O\\ \leftarrow OH\\ \searrow OC_2H_5\end{matrix}\right)$$

vorliegen können[1]).

Die Alkalisalze aller drei Isomeren sind stark farbig; es sind also isomerisierte *chromo*-Salze. In der *p*- und *m*-Reihe sind sie rein gelb, dagegen liefert Benzolsulfo-*o*-nitranilid nicht nur gelbe, sondern auch einige orangefarbene Salze, die sich als »Mischsalze« der gelben und roten Form erwiesen haben. Hierdurch tritt also die Analogie mit den gelben, roten und orangefarbenen Nitrophenolsalzen deutlich hervor. Diese verschieden farbigen Formen sind nur bei den Natrium- und Thalliumsalzen zu beobachten. Die orangefarbenen Salze sind die stabilen Formen, die roten sind nur bei hoher Temperatur existenzfähig, während die niedrige Temperatur die gelben Formen begünstigt. Doch bilden sich die gelben Salze unter gewissen Bedingungen auch bei Zimmertemperatur. Sie sind dann, so lange sie noch feucht sind, recht unbeständig und gehen beim Reiben oder gar spontan in orangefarbene Mischkrystalle über; in trocknem Zustande lassen sie sich ohne Änderung längere Zeit aufbewahren; ihre Umwandlung wird wahrscheinlich durch katalytische Wirkung des Wassers oder Alkohols bedingt.

Der Isomerisierungsvorgang, der bei der Salzbildung stattfindet, läßt sich sehr gut beim Sättigen der ätherischen oder Benzollösungen der Benzolsulfonitranilide mit Ammoniak beobachten. Einige Minuten lang bleibt eine solche Lösung klar und farblos, dann färbt sie sich gelb, um später sich zu trüben und das Ammoniumsalz auszuscheiden.

---

[1]) Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. **14**, 89, 151; Jackson und Boos, Chem. Zentralbl. **1898**, II, 284; Hantzsch und Kissel, diese Berichte **32**, 3137 [1899].

Besonders deutlich tritt diese langsame Isomerisation bei den Benzollösungen von Benzolsulfo-*m*-nitranilid hervor.

Farbige Sauerstoffester, die den farbigen *aci*-Nitrophenolestern entsprechen würden, waren bei der Alkylierung der *p*- und *m*-Silbersalze nicht einmal vorübergehend zu beobachten, obwohl die Einwirkungsbedingungen verschiedenartig gewählt wurden. Beim *o*-Nitranilid zeigten sich Andeutungen des farbigen Esters, doch konnte er zurzeit nicht isoliert werden.

Die farbigen Salze sind natürlich sicher nicht Stickstoffsalze, $C_6H_5.SO_2.NMe.C_6H_4.NO_2$, weil sie dann gleich den Stickstoffäthern farblos sein müßten. Sie sind gleich den *chromo*-Nitrophenolsalzen isomerisiert, also *aci*-Nitrosalze. Sie mögen vielleicht der Formel

$$C_6H_4<\begin{matrix} N.SO_2.C_6H_5 \\ NO.OMe \end{matrix} \quad \text{oder} \quad C_6H_4<\begin{matrix} N:SO.C_6H_5 \\ \quad >O \\ NO.OMe \end{matrix}$$

entsprechen, analog den Formeln, die A. Hantzsch[1]) kürzlich für andere *chromo*-Salze wahrscheinlich gemacht hat.

Experimentelles.

Die drei isomeren Benzolsulfonitranilide wurden schon vor langer Zeit von Lellmann[2]) durch Erwärmen von Nitranilinen mit Benzolsulfochlorid in Benzollösung erhalten. Doch erzielt man so nur sehr geringe Ausbeuten. Viel zweckmäßiger verfährt man, wenn man äquimolekulare Mengen dieser Verbindungen in Pyridinlösung einige Stunden bei Siedetemperatur auf einander einwirken läßt, oder — was nur für *p*- und *m*-Verbindung (nicht aber für *o*-Derivat) gilt —, wenn man beide Komponenten direkt ohne Lösungsmittel erwärmt.

Benzolsulfo-*o*-nitranilid, (1) $C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_4.NO_2$ (2),

bildet blaßgelbe Krystalle, die bei 102—103.5° schmelzen. Aus dem Natriumsalz kann es mit Salzsäure in Form mikroskopischer, fast farbloser Krystalle ausgeschieden werden. In Alkohol und Benzol löst es sich mit gelber Farbe auf, die sich beim Erwärmen vertieft.

0.2251 g Sbst.: 20.5 ccm N (20°, 741 mm).

$C_{12}H_{10}O_4N_2S$. Ber. N 10.09. Gef. N 10.10.

Aus der ätherischen oder Benzollösung des *o*-Nitranilids scheidet sich beim Einleiten von trocknem Ammoniak das gelbe Ammoniumsalz aus. Es ist relativ beständig; an der Luft verliert es bei ge-

---

[1]) Diese Berichte **40**, 330, 1523, 1533, 1556 [1907].

[2]) Diese Berichte **16**, 594 [1883]; Ann. d. Chem. **221**, 16.

wöhnlicher Temperatur sein Ammoniak sehr langsam, bei 100° in kurzer Zeit.

0.5206 g Sbst.: 0.0301 g NH_3.

$C_{12}H_{10}O_4N_2S(NH_3)$. Ber. NH_3 5.80. Gef. NH_3 5.78.

Natriumäthylat scheidet bei gewöhnlicher Temperatur aus der ätherischen Lösung des *o*-Nitranilids ein orangefarbenes Natriumsalz aus, das sich äußerst leicht in Wasser, leicht in Alkohol und in Chloroform auflöst. Beim Erwärmen färbt es sich dunkler; gegen 230° schmilzt es ohne Gewichtsänderung zu einer roten Flüssigkeit, die beim Erkalten rot erstarrt, bald aber heller wird und schließlich orange Farbe annimmt. Kühlt man das frisch erhaltene Natriumsalz auf — 70° ab, so wird es gelb, um beim Erwärmen auf Zimmertemperatur wieder orange zu werden.

Das gelbe Natriumsalz bildet sich auch, wenn man die abgekühlte Ätherlösung des Benzolsulfonitranilids mit Natriumäthylat (einerlei in welcher Menge) versetzt. Dann scheidet sich zuerst ein wenig des orangefarbenen Salzes aus, neben welchem sich später größere Mengen der gelben Krystalle bilden. Diese letzteren lassen sich unter der Reaktionsflüssigkeit längere Zeit ohne Farbänderung aufbewahren. Versucht man sie aber abzufiltrieren, oder reibt man sie mit einem Glasstabe, so werden sie orange. Am leichtesten erhält man das Natriumsalz in gelber Form durch langsame Krystallisation. Dann bildet das Salz seidenglänzende, gelbe Nadeln. Beim schnellen Krystallisieren scheidet sich das Salz orange aus. Ist das gelbe Salz einmal trocken erhalten worden, so behält es diese Farbe längere Zeit.

Die gelben und die orangefarbenen Modifikationen lösen sich in Wasser mit derselben Orangefarbe auf. Beide haben auch dieselbe Zusammensetzung.

0.2447 g des gelben Salzes: 0.0567 g Na_2SO_4. — 0.3991 g des orangefarbenen Salzes: 0.0920 g Na_2SO_4.

$C_{12}H_9O_4N_2SNa$. Ber. Na 7.66. Gef. Na 7.51, 7.47.

Daß auch die rote Modifikation des Salzes dieselbe Zusammensetzung hat, folgt daraus, daß sie beim Erhitzen ohne Gewichtsänderung entsteht und dann das erstarrte, noch rote Salz ebenso ohne Gewichtsänderung in das orange Salz übergeht.

Erwärmt man das Nitranilid mit Thalliumcarbonat in verdünnter alkoholischer Lösung und läßt es stehen, so scheiden sich orangefarbene Krystalle des Thalliumsalzes aus. Kühlt man aber die Lösung ab, oder versetzt man eine auf 0° abgekühlte ätherische Lösung des Nitranilids mit der entsprechenden Menge von wäßrigem Thalliumhydrat, so bildet sich das gelbe Salz. Die gelbe Modifikation des Thalliumsalzes ist noch unbeständiger, als die des Natriumsalzes.

Schon unter der Reaktionsflüssigkeit beginnt sie sich nach einiger Zeit zu röten, und bald wird die ganze Masse orangefarbig; doch gelingt es, das frisch gebildete Salz durch schnelles Trocknen auf einer Tonplatte in gelber (wohl mit orangefarbenen Krystallen verunreinigter) Modifikation trocken zu erhalten. Dann ändert sie die Farbe nicht mehr. Die orangefarbige Modifikation färbt sich beim Erwärmen tiefer, bis sie bei 150° zu einer roten Flüssigkeit schmilzt. Nach dem Erstarren kehrt die Orangefarbe zurück. Bei — 70° wird das frisch bereitete Salz gelb und färbt sich bei gewöhnlicher Temperatur wieder orange.

Das Auftreten zweier Modifikationen wurde bei keinem anderen der untersuchten Salze beobachtet. Das Lithium- und Kaliumsalz bilden gelbe Krystalle, die in Wasser und Alkohol (schwerer) löslich sind. Beim Erwärmen ändern sie ihre Farbe nicht. Das Rubidiumsalz ist gelb und in Wasser schwer löslich. Das Quecksilbersalz wird durch Quecksilberchlorid aus der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes als ein gelblicher Niederschlag gefällt.

Das Silbersalz erhält man durch Einwirkung von Silberoxyd auf eine alkoholische oder Acetonlösung des Nitranilids. Von den kleinen Mengen des freien Nitranilids, mit welchen es sich immer ausscheidet, wird es durch Verreiben mit Chloroform befreit. Es bildet hellgelbe Krystalle, die sich im Lichte grünlich färben.

0.1644 g Sbst.: 0.0454 g AgCl.

$C_{12}H_9O_4N_2SAg$. Ber. Ag 27.99. Gef. Ag 27.61.

Das Natriumsalz gibt mit Silbernitratlösung einen gelben Niederschlag des Silbernatriumsalzes.

0.3258 g Sbst.: 0.0654 g AgCl. — 0.3265 g Sbst.: 0.0658 g AgCl.

$(C_{12}H_9O_4N_2S)_2AgNa$. Ber. Ag 15.74. Gef. Ag 15.11, 15.17.

Die beiden Komponenten dieses Doppelsalzes sind locker gebunden: beim Verreiben mit Chloroform geht das Natriumsalz in Lösung; das zurückgebliebene Salz ist verhältnismäßig reines Silbersalz.

Ber. Ag 27.99. Gef. Ag 25.98.

Das Silbersalz gibt mit Jodmethyl den Ester, Benzolsulfomethyl-*o*-nitranilid, $C_6H_5.SO_2.N(CH_3).C_6H_4.NO_2$. Diese Verbindung bildet farblose Krystalle, die in Äther wenig, in Benzol und Alkohol leicht, in Chloroform und Aceton sehr leicht löslich sind. Alle ihre Lösungen sind farblos. Schmp. 116—117°.

0.1785 g Sbst.: 0.3508 g CO_2, 0.0595 g H_2O. — 0.2137 g Sbst.: 17.9 ccm N (16.5°, 756 mm).

$C_{13}H_{12}O_4N_2S$. Ber. C 53.58, H 4.13, N 9.60.
Gef. » 53.59, » 3.77, » 9.69.

Der Ester läßt sich ohne Veränderung mit verdünnter alkoholischer Natronlauge oder Salzsäure kochen. Erst durch starkes Erwärmen mit rauchender Salzsäure wird er in Methylnitranilin und Benzolsulfochlorid (teilweise auch Benzolsulfosäure) gespalten. Beim 5-stündigen Erwärmen von 2 g des Esters mit 20 ccm Salzsäure auf 155° ist noch ein Teil des Esters unzersetzt geblieben. Das durch Natronlauge aus der Reaktionsflüssigkeit ausgeschiedene Methylnitranilin wurde durch den Schmp. (33—34°) und durch das Überführen in 2.4-Dinitromethylanilin (Schmp. 173—175°) identifiziert. Es unterliegt also keinem Zweifel, daß der Ester der oben angegebenen Formel entspricht. Derselbe Ester bildet sich auch aus dem Natriumsalz durch Dimethylsulfat.

Das Alkylieren des Silbersalzes wurde mehrmals unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt. Größtenteils wurde dabei keine Bildung irgend eines farbigen Körpers beobachtet. Wohl aber wird dabei immer etwas von freiem Benzolsulfo-*o*-nitranilid zurückgebildet, woraus man nach A. Hantzsch[1]) auf die primäre Bildung des unbeständigen Sauerstoffesters schließen kann. Bei Versuchen, die in ätherischer Lösung gemacht wurden, färbte sich die Reaktionsflüssigkeit nach einigen Stunden rot. Nach Abdampfen des Äthers ist neben dem weißen Ester eine rote Flüssigkeit geblieben, die zum Erstarren nicht gebracht werden konnte. Mit alkoholischer Salzsäure oder Natriumhydrat entfärbte sie sich momentan, wobei Benzolsulfonitranilid gebildet wurde. Zweifellos lag hier ein Sauerstoffester vor.

Benzolsulfo-*m*-nitranilid, (1) $C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_4.NO_2$ (2), erhält man am einfachsten, indem man Benzolsulfochlorid (1 Mol) mit zwei Molen vom *m*-Nitranilin ohne Lösungsmittel zum Schmelzen bringt und einige Minuten bei dieser Temperatur hält. Man löst das Reaktionsprodukt in Benzol, wobei das Nitranilid in Lösung geht, während das mitgebildete Nitranilinchlorhydrat ungelöst bleibt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol stellt das *m*-Nitranilid fast farblose Krystalle dar, die erst in größerer Menge einen leichten gelblichen Farbton zeigen. Schmp. 136—137°. (Nach Lellmann bildet es gelbe Krystalle, die bei 131—132° schmelzen). In das Natriumsalz umgewandelt und daraus in verdünnten Lösungen mit Salzsäure gefällt, scheidet sich das Nitranilid ganz farblos aus. Aus konzentrierten Salzlösungen wird es gelblich ausgeschieden. Seine Benzollösungen sind bei gewöhnlicher Temperatur farblos, bei höherer gelblich bis deutlich gelb. Im Alkohol tritt die gelbe Farbe schon bei Zimmertemperatur hervor.

---

[1]) Diese Berichte **39**, 1075 [1906].

0.2442 g Sbst.: 21.7 ccm N (19.5°, 758 mm).

$C_{12}H_{10}O_4N_2S$. Ber. N 10.09 Gef. N 10.17.

Aus der ätherischen Lösung dieses Nitranilids fällt Ammoniakgas, gelbe Krystalle eines Ammoniumsalzes aus, welches seinen Ammoniakgehalt viel leichter als das *o*-Salz verliert. Dasselbe enthält Ammoniak in normaler Menge.

0.6991 g Sbst.: 0.0400 g NH_3.

$C_{12}H_{10}O_4N_2S(NH_3)$. Ber. NH_3 5.80. Gef. NH_3 5.72.

Sättigt man aber eine Benzollösung von *m*-Nitranilid mit Ammoniak, so scheidet sich ein orange bis rot gefärbtes, krystallinisches Salz aus, das etwas weniger Ammoniak enthält. An der Luft verliert es neben Ammoniak noch Benzol; es enthält also Krystallbenzol.

0.5139 g Sbst.: 14.6 ccm $^1/_{10}$-*n*. HCl und 0.4275 g Benzolsulfonitranilid. — 0.3002 g Sbst.: 7.67 ccm $^1/_{10}$-*n*. HCl und 0.2544 g Benzolsulfonitranilid.

$[C_{12}H_{10}O_4N_2S(NH_3)]_2 . C_6H_6$.

Ber.	Nitranilid 83.23,	NH_3 5.09,	Rest (C_6H_6) 11.67.
Gef.	» 83.10, 84.74,	» 4.84, 4.35,	» » 12.00, 10.90.

Wegen der großen Unbeständigkeit dieses Salzes können die Zahlen als genügend übereinstimmend angesehen werden.

Bei der Bildung dieser beiden Salze kann der zeitliche Verlauf der dabei stattfindenden Isomerisierung gut beobachtet werden. Beim Sättigen der trocknen Benzollösung mit gut getrocknetem Ammoniak bleibt die Lösung einige Minuten lang klar und farblos, dann färbt sie sich gelb, und später wird sie trübe. In ätherischer Lösung verlaufen diese Reaktionsstadien wohl infolge eines größeren Isomerisierungsvermögens des Lösungsmittels viel schneller.

Natrium- und Kaliumsalz sind gelb und behalten diese Farbe beim Erwärmen: sie zeigen also keine Tendenz zur Bildung der roten Modifikationen. Beim Schütteln von Nitranilid mit Silberoxyd in Acetonlösung bildet sich das Silbersalz, das sich aus konzentrierten Acetonlösungen durch Versetzen mit Äther in Form blaßgelber Krystalle ausscheiden läßt. Es enthält Spuren von Wasser, von welchen es erst durch Erhitzen auf 100° befreit werden kann.

0.4046 g Sbst.: 10.4 ccm $^1/_{10}$-*n*. NH_4CNS.

$C_{12}H_9O_4N_2SAg$. Ber. 27.99. Gef. N 27.74.

Mit Methyljodid gibt dieses Silbersalz den farblosen Ester. Es tritt dabei keine Färbung auf; doch entsteht hier als Nebenprodukt Benzolsulfo-*m*-nitranilid. Das erhaltene Benzolsulfomethyl-*m*-nitranilid, $C_6H_5.SO_2.N(CH_3).C_6H_4.NO_2$, ist gänzlich farblos und gibt nur farblose Lösungen. Seine Löslichkeit unterscheidet sich nicht wesentlich von der des *o*-Isomeren. Schmp. 82—83°.

0.2063 g Sbst.: 17.35 ccm N (18.5°, 758 mm).

$C_{13}H_{12}O_4N_2S$. Ber. N 9.60. Gef. N 9.67.

Benzolsulfo-*p*-nitranilid, (1) $C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_4.NO_2$ (4), wurde wie das *m*-Isomere erhalten. Es bildet gänzlich farblose Krystalle, die bei 139—140° schmelzen. (Nach Lellmann ist dieser

Körper gelb.) Aus dem Natriumsalz mit Salzsäure ausgeschieden ist das Salz farblos oder gelblich, je nach der Konzentration der Lösung. Seine Benzol- und Alkohollösungen unterscheiden sich nicht in bezug auf die Farbe von denen des *m*-Isomeren.

0.1572 g Sbst.: 0.1348 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{10}O_4N_2S$. Ber. S 11.52. Gef. S 11.70.

Sein Natrium- und Kaliumsalz sind gelb, das Silbersalz blaßgelb. Sie ändern ihre Farbe beim Erwärmen nicht. Sein Ammoniumsalz ist wie beim *m*-Isomeren orangefarbig oder gelb, je nachdem es aus Benzol- oder Ätherlösungen ausgeschieden wurde. Das orangefarbene Salz enthält Krystallbenzol ($NH_3 + C_6H_6$. Gef. 17.6). Die Alkylierung des Silbersalzes verläuft ähnlich wie bei dem vorhergehenden Isomeren. Neben kleinen Mengen des zurückgebildeten Benzolsulfonitranilids entsteht der farblose Äther, Benzolsulfomethyl-*p*-nitranilid, $C_6H_5.SO_2.N(CH_3).C_6H_4.NO_2$, Schmp. 120—121°.

0.1948 g Sbst.: 16.3 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{13}H_{12}O_4N_2S$. Ber. N 9.60. Gef. N 9.53.

Die *o*- und *p*-Benzolsulfonitranilide lassen sich leicht durch Salpetersäure (spez. Gewicht 1.51) zu derselben Trinitroverbindung, $C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_2(NO_2)_3$, nitrieren. Dieses Derivat bildet fast farblose Nadeln, an denen ein gelber Stich kaum zu erkennen ist. Es löst sich sehr leicht in Aceton, mäßig in Benzol, schwer in Alkohol und Äther. Die Acetonlösungen sind gelb, die Benzollösungen kaum grünstichig. Schmp. 210—211°.

0.1945 g Sbst.: 25.9 ccm N (19.7°, 760 mm).

$C_{12}H_8O_8N_4S$. Ber. N 15.25. Gef. N 15.28.

Mit rauchender Salzsäure einige Stunden bei 180° erwärmt, bleibt es fast gänzlich unangegriffen. Die Verbindung gibt gelbe Salze (NH_4, Na, K), die nicht näher untersucht wurden.

Die spektrometrische Prüfung der Benzol- und Alkohollösungen der drei Benzolsulfonitranilide hat die oben angeführten Farbenverhältnisse vollkommen bestätigt. Die Lösungen wurden in derselben ($^1/_{100}$-*n*.) Konzentration und bei derselben Schichtdicke untersucht. Es wird nur das äußerste Violett des Spektrums absorbiert. Die größte Absorption im sichtbaren Teil des Spektrums zeigt das *o*-Isomere in Alkohol und in Benzol als Lösungsmittel, dann folgen die alkoholischen Lösungen der *p*- und *m*-Isomeren, bei deren Benzollösungen eine Absorption noch kaum zu beobachten ist. Der *o*-Methylester zeigt keine Absorption.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. Hantzsch ausgeführt, welchem ich für seine wertvollen Ratschläge und lebhaftes Interesse bei der Arbeit meinen aufrichtigen Dank ausspreche.

Leipzig, Chemisches Universitätslaboratorium.

---

502. A. Hantzsch: Fluorescenz und chemische Konstitution. Erwiderung an Hrn. H. Kauffmann.

(Eingegangen am 22. Juli 1907.)

Die letzte Entgegnung des Hrn. Kauffmann[1]) hat mich zunächst veranlaßt, die auffallenden Widersprüche zwischen seinen und meinen Beobachtungen über die Fluorescenz der isomeren dioxybenzoldisulfonsauren Salze aufzuklären. Nach Hrn. Kauffmann fluoresciert das Hydrochinonsalz sehr stark, das Resorcinsalz aber gar nicht; nach meinen Versuchen ist das nach seiner Bereitungsvorschrift dargestellte und gereinigte Resorcinsalz nie anders als fluorescierend zu erhalten. Hr. Kauffmann erklärt daraufhin die »Hantzschschen Angaben für unzutreffend« und fügt hinzu, »grüne Fluorescenz tritt auf, wenn man Resorcin zu stark mit der Schwefelsäure erhitzt und nachher das Salz nur oberflächlich reinigt«.

Da hierdurch indirekt ausgesprochen wird, daß das von Dr. Gorke und mir untersuchte Salz unreiner gewesen sei, als das von Kauffmann, ist folgendes hervorzuheben: Erstens haben wir gerade gegenüber Kauffmanns ursprünglicher Vorschrift, nach der man die Dioxybenzole mit Schwefelsäure »einige Augenblicke auf freier Flamme ziemlich kräftig erhitzen soll«[2]), betont, daß Erhitzen möglichst zu vermeiden ist, da man gerade auf diese Weise leicht stark fluorescierende Verunreinigungen erhält. Zweitens haben wir das Salz, über dessen Reinigung Hr. Kauffmann gar keine besonderen Angaben macht, aus verschiedenen Handelspräparaten von Resorcin unter den verschiedensten Bedingungen bei den verschiedensten Temperaturen bereitet; das Kaliumsalz behielt auch nach zwölfmaligem Umkrystallisieren aus Wasser seine Fluorescenz in unveränderter Weise bei; auch Hr. Rob. Clark, der es nach der alten Methode über das Bariumsalz darstellte, hat es nur fluorescierend erhalten. Daraus geht bereits hervor: Die Fluorescenz kann bisweilen durch minimale Verunreinigungen hervorgerufen werden. Dem Vorhandensein oder Fehlen

---

[1]) Diese Berichte **40**, 2338 [1907]. [2]) Diese Berichte **40**, 838 [1907].

von Fluorescenz eine entscheidende Bedeutung für Konstitutionsbestimmungen beizulegen, kann also zu höchst bedenklichen Fehlschlüssen führen. Dies hat sich durch weitere Verfolgung dieser Phänomene in einer für Hrn. Kauffmanns Fluorescenztheorie geradezu verhängnisvollen Weise bestätigt. Denn das Ergebnis der mühevollen Versuche des Hrn. Dr. Gorke läßt sich folgendermaßen zusammenfassen: Die Salze sowohl der Hydrochinondisulfonsäure als auch der Resorcindisulfonsäure, $C_6H_2(OH)_2(SO_3K)_2$, fluorescieren in völlig reinem Zustande und in rein wäßriger Lösung überhaupt nicht. Die angebliche starke Fluorescenz des Hydrochinonderivates, die nach Hrn. Kauffmann einen »neuen, sicheren Weg zur Konstitutionsbestimmung eröffnet«[1]), ist auf Spuren von Zersetzungsprodukten zurückzuführen, die schon durch minimale Mengen von Alkali gebildet werden können.

Die fluorescenzfreien Salze werden am sichersten nach folgendem Verfahren erhalten, womit indes durchaus nicht gesagt sein soll, daß die Bildung der fluorescierenden Verunreinigungen nicht auch anders vermieden werden könnte:

Je 22 g Resorcin bezw. Hydrochinon werden fein gepulvert in 19 g (etwas weniger als 2 Mol.) Schwefelsäure langsam eingetragen; trotz des geringen Unterschusses an Säure werden die Dioxybenzole, wie besonders festgestellt wurde, fast nur in die Disulfonsäuren verwandelt. Man erwärmt alsdann nach einigen Stunden Stehens die breiartige Masse aus Resorcin etwa $^1/_2$—1 Stunde auf 60°, die aus Hydrochinon einige Stunden im Wasserbade, verdünnt hierauf mit Alkohol und fällt mit etwas weniger als der berechneten Menge konzentriertem alkoholischem Kali. Die so erhaltenen Salze werden wiederholt in Wasser von 30—40° gelöst und mit Alkohol gefällt. Beide zeigen alsdann in wäßriger und saurer Lösung, in großer und geringer Verdünnung auch bei Untersuchung vermittels eines besonders empfindlichen, von Prof. Ley konstruierten Apparates keine Spur von Fluorescenz. Vergleicht man diese absolute Indifferenz des Hydrochinonsalzes mit den Angaben H. Kauffmanns, »die Fluorescenz der hydrochinondisulfonsauren Salze ist häufig von der größten Pracht. Genauer untersucht wurde das Kaliumsalz $C_6H_2(OH)_2(SO_3K)_2$. In Wasser löst sich dieses Salz mit mäßig starker, violetter Fluorescenz (diese Berichte **40**, 841 [1907])«, so ersieht man, daß der darin enthaltene große Widerspruch nur durch direkten Vergleich von Kauffmanns Präparaten mit den unsrigen gelöst werden konnte. Ich verdanke diese Möglichkeit der freundlichen Vermittlung des Hrn. Kol-

[1]) Diese Berichte **40**, 838 [1907].

legen v. Hell. Das Ergebnis war bemerkenswert: Auch das mir als fluorescierend übersandte Kauffmannsche Hydrochinonsalz fluorescierte unter gleichen Bedingungen nicht; selbst dann nicht, als es mit der nach Kauffmann besonders empfindlichen Quecksilberquarzlampe und vorgelegten Blauscheiben geprüft wurde. Die Lösung des Rätsels ist die: Das Hydrochinondisulfonat zeigt nur in reinem, bezw. absolut alkalifreiem Wasser keine Fluorescenz. Das Salz, dessen Fluorescenz schon nach Kauffmann durch Alkalisieren sehr viel stärker werden soll, ist aber so alkaliempfindlich, daß seine Lösungen in Brunnen- oder Wasserleitungswasser stark und sogar seine Lösungen in gewöhnlichem, destilliertem Wasser meist noch merklich fluorescieren. Man hat daher zur Vermeidung von Irrtümern am sichersten Lösungen in Leitfähigkeitswasser und in Jenenser Glasgefäßen zu untersuchen, da auch schlechte Glassorten event. genug Alkali abgeben könnten, um die Lösungen des Salzes fluorescierend zu machen. Obige Resultate sind, um sie gegen jeden allfälligen Einwand von Seite des Hrn. Kauffmann zu sichern, von verschiedenen Beobachtern bestätigt worden. Es steht also fest: Wenn Hr. Kauffmann an seinen Präparaten Fluorescenz beobachtet hat, so rührt dieselbe von Unreinigkeiten und zwar höchst wahrscheinlich von einem minimalen Alkaligehalt der von ihm nicht sorgfältig genug hergestellten wäßrigen Lösungen her. Die Natur des fluorescierenden Stoffs festzustellen, ist schwierig, aber auch kaum nötig. Auch hier genügt der Nachweis, daß die Fluorescenz eben nicht dem Salze $C_6H_2(OH)_2(SO_3K)_2$ zukommt, und der Hinweis darauf, daß die farblosen Salzlösungen beim Alkalisieren nicht nur fluorescierend, sondern auch gleichzeitig gelblich werden, daß also eine eingreifendere Zersetzung und zwar wohl eine Oxydation des Hydrochinonderivates in alkalischer Lösung eintritt[1]).

Die angebliche Fluorescenz der Hydrochinondisulfonsäuren ist nur der wesentlichste Inhalt von Kauffmanns Arbeit: »Vorlesungsversuche zur Auxochromtheorie. — Die Sulfogruppe als Fluorogen«[2]). Bereits gegenüber diesem Titel ist also festgestellt: Die betreffenden Versuche beweisen für seine Auxochrom- und Fluorescenztheorie nicht das geringste. Die Sulfogruppe SO_3K ist nicht »ein Fluorogen von sehr großer Wirksamkeit« (l. c. S. 842), sondern überhaupt kein Fluorogen.

---

[1]) Wenn Ammoniumcarbonatlösung zwar Fluorescenz, nicht aber Gelbfärbung hervorruft, so dürfte dies wohl dadurch zu erklären sein, daß in dieser sehr schwach alkalischen Lösung nur so geringe Spuren des Zersetzungsprodukts gebildet werden, daß sie sich nur noch durch Fluorescenz, nicht aber mehr durch sichtbare Gelbfärbung zu erkennen geben.

[2]) Diese Berichte 40, 838 [1907].

»Der rätselhafte Einfluß der Wasserstoffionen, der auch beim hydrochinondisulfonsauren Kalium vorhanden ist« (l. c. S. 842), weil die Fluorescenz beim Ansäuern verschwindet, ist hier gar nicht, wie Kauffmann glaubt, »vom Hydrochinonring bedingt«, sondern beruht einfach darauf, daß die durch Zersetzung in alkalischer Lösung gebildeten fluorescierenden Alkalisalze beim Ansäuern zerstört werden[1]. Die angeblich auch an der Hydrochinondisulfonsäure »vorzüglich bewährte Auffassung, daß die Fluorescenz durch Zusammenwirken eines Luminophors mit einem Fluorogen zustande komme« (l. c. S. 842), hat sich hier nicht bewährt. Von der daran anschließenden Behauptung, daß »dadurch die Theorie der Fluorescenz eine weitere sichere und unerschütterliche Grundlage erhält . . und danach die Konstitution strittiger fluorescierender Verbindungen mit Leichtigkeit aufzuklären ist«, — ist das direkte Gegenteil richtig.

Ueberhaupt muß demnach die »Überempfindlichkeit« mancher Fluorescenzerscheinungen zur größten Vorsicht mahnen, sie als Charakteristikum der reinen Stoffe anzusehen und sie zur Basis weitgehender Spekulationen (z. B. über Fluorogene, Luminophore, verschiedene Zustände des Benzolrings usw.) zu machen. Wenn bereits anscheinend leicht zu reinigende und gut krystallisierende Salze schon durch minimale, nicht direkt nachweisbare und kaum zu entfernende Verunreinigungen stark, in reinem Zustande aber gar nicht fluorescieren, so könnte Ähnliches auch für zahlreiche der von Kauffmann auf Fluorescenz und Luminescenz geprüften Stoffe gelten, zumal für die flüssigen Anilinbasen und Phenole, die sicher noch nie so rein erhalten worden sind, als die obigen Salze. Die Untersuchung von »hundert und aber hundert Stoffen« auf Fluorescenz hat also ohne den Nachweis ihrer absoluten Reinheit nur geringen Wert, und dieser Nachweis wird auch bei Kauffmanns Versuchen fast überall vermißt.

Ich komme damit zu der Behauptung des Hrn. Kauffmann, daß ich die von ihm aufgefundenen zahlreichen »regelmäßigen Beziehungen« mit Unrecht angegriffen und seine hierauf gegründete Auxochrom- und Fluorescenztheorie mit Unrecht »in Mißkredit zu

[1] Wenn Hr. Kauffmann meine hier bestätigte Vermutung über die Ursache der nach ihm sehr merkwürdigen hemmenden Wirkung von Wasserstoffionen auf die Fluorescenz durch die Tatsache berichtigen will, daß diese Wirkung auch beim Äther der Hydrochinonmonocarbonsäure gelte, so bestätigt dies nur die später an zahlreichen Beispielen von mir nachgewiesene Erscheinung, wie verschieden und unerklärlich selbst bei nächst verwandten Stoffen die Fluorescenzerscheinungen sich gestalten. Denn danach wird die Fluorescenz bei einem Derivat des Monocarbonsäureesters durch Säuren gehemmt, bei dem entsprechenden Derivat des Dicarbonsäureesters aber nicht beeinflußt.

bringen versucht habe«, und zwar nur deshalb, weil meine Ansichten, nicht aber meine Versuche gegen dieselbe verstoßen. Diese Aussprüche werden von Hrn. Kauffmann nirgends begründet[1]), sondern statt dessen wird nur behauptet, daß mir »diese Theorien noch ganz fremd sind, die ich kritisieren zu sollen glaube« (S. 2339). Gegen diesen Vorwurf habe ich mich ausdrücklich zu verwahren. In welcher Weise Hr. Kauffmann den Nachweis für seine Behauptung erbringt, zeigt sich daraus, wie er die folgenden beiden Zitate aus meiner Arbeit[2]) verwertet: »Anilin leuchtet im Teslalicht nicht, wohl aber Phenol« und »Dimethylanilin leuchtet viel stärker als Anilin«. Zwischen diesen Sätzen besteht allerdings ein Widerspruch, aber ein so offenbarer, daß jeder aufmerksame Leser ihn nicht auf Unkenntnis, sondern auf einen lapsus calami zurückführen würde. Der Fehler beruht auf einer versehentlich erfolgten Verstellung der beiden unterstrichenen Wörter. Denn der erste Satz sollte lauten: »Anilin leuchtet im Teslalicht wohl, nicht aber Phenol«. Ob Hr. Kauffmann dieses Versehen als solches nicht bemerkt hat, was kaum begreiflich ist, bleibe außer Betracht; jedenfalls hat er die Verstellung zweier Worte dazu benutzt, mir drei verschiedene Fehler bei meinen Zitaten vorzuwerfen; nämlich erstens, daß Phenol leuchte; zweitens, daß Anilin nicht leuchte; drittens, daß ich mit meiner dritten Behauptung meiner zweiten widerspreche. Diese Vorwürfe würden übrigens, selbst wenn sie sachlich berechtigt wären, nicht einmal den Kernpunkt der Streitfrage treffen; denn die Unstimmigkeiten in Kauffmanns Theorie bleiben trotzdem in vollem Umfange bestehen. Da aber Hr. Kauffmann auch fast meine sämtlichen anderen Einwände als »unrichtige Zitate« durch die wiederum unbegründete Behauptung charakterisieren will, daß »die wirklichen Versuchsergebnisse« etwas anders lauten, und da er infolge meines obigen Versehens wohl auch einen dahingehenden Eindruck beim Leser erzielt, so muß ich doch durch genauere Zitate die Willkürlichkeiten seiner Theorie und ihre Widersprüche mit den Tatsachen direkt nachweisen.

Ich greife aus den ausführlichen beiden Arbeiten Kauffmanns[3]) »über das Ringsystem des Benzols« nur einiges wenige als Beleg hierfür heraus: »Brenzcatechin und Resorcin leuchten nur ganz schwach,

---

[1]) Diese Berichte **40**, 2338 [1907]. Auch die Begründung der anschließenden Behauptung, daß ihm »die Versuche von Hantzsch schon viel schätzenswertes Material zum Aufbau seiner Theorie geliefert haben«, dürfte dem Autor wohl kaum gelingen.

[2]) Diese Berichte **40**, 1572 [1907].

[3]) Diese Berichte **33**, 1725 [1900]; **34**, 690 [1901].

Hydrochinon aber sehr kräftig.« Dies wird als »trefflicher Beweis für die (nur bei letzterem vorhandene) Prädisposition zur Chinonbildung« angesehen (diese Berichte **33**, 1729 [1900]). Ganz abgesehen davon, daß danach die Metaverbindung eigentlich viel schwächer oder gar nicht leuchten sollte (weil Resorcin bekanntlich kein Chinon liefert), so wird unmittelbar darauf erwähnt, daß die Monoäthyl- und Diäthyläther des Hydrochinons sehr viel stärker leuchten, als ihre Muttersubstanz. Da beim Diäthyläther eine »Prädisposition zur Chinonbildung« mit den Tatsachen in Widerspruch steht, der obige »treffliche Beweis« also schon bei den nächsten Verwandten versagt, wird das Leuchtvermögen derselben auf andere komplizierte Weise willkürlich »erklärt« (S. 1729). Der Einfluß der Alkylierung auf die Luminescenz wird vom Autor selbst folgendermaßen charakterisiert: »Alkylierung der Phenole verstärkt häufig das Leuchtvermögen« (S. 1729). — »Die Alkylierung kann aber auch einen hemmenden Einfluß (auf das Leuchten) ausüben« (S. 1730). »Alkylierung der Amidogruppen (in Anilinbasen) steigert das Leuchtvermögen«, dagegen »wirkt die Phenylgruppe schwächend« (S. 1730). Dies wird in der zweiten Abhandlung (diese Berichte **34**, 690 [1901]) wie folgt abgeändert: »Die Einführung von einem Phenyl in die Amidogruppe des Anilins drückt das Leuchtvermögen herab, die Einführung von zwei Phenylgruppen steigert dagegen das Leuchtvermögen«, was Hrn. Kauffmann selbst so »überraschend« ist, daß er vorläufig »nicht weiter darauf eingehen wird«. Ebenda wird zugegeben, daß »im allgemeinen das Verhalten der Phenole ein außerordentlich kompliziertes ist«; welcher Tatsache noch zahlreiche ähnliche »auffallende Erscheinungen« folgen. Die »Acetylgruppe hebt in der Regel das Leuchten auf« (diese Berichte **33**, 1731 [1900]); bereits auf der folgenden Seite finden sich zahlreiche Ausnahmen. Wie regellos Halogene auf die Fluorescenz wirken, zeigen folgende Zitate: »*p*-Bromanilin leuchtet nicht« (diese Berichte **33**, 1733 [1900]) — »dagegen besitzt überraschenderweise *p*-Chloranilin Leuchtvermögen«, während ebenso überraschenderweise *o*-Chloranilin wieder nicht leuchtet (S. 1734). »Monochlorhydrochinondiäthyläther hat kein Leuchtvermögen«, obgleich »eigentlich eine Leuchterscheinung zu erwarten gewesen wäre« (ebenda). Daß die Halogene je nach ihrer Natur und Stellung das Leuchtvermögen bald abschwächen, bald verstärken, bald verschwinden lassen, wird teils auf komplizierte Weise, teils überhaupt nicht erklärt. Tatsächlich ist es einfach unerklärlich.

Nach alledem wirken schon die einfachsten Substitutionen (Alkylierung, Acylierung, Phenylierung, Halogenierung) ganz verschieden

auf das Leuchtvermögen ein. Die »Beziehungen, die sich (nach Kauffmann) zu einer Theorie verdichtet haben, sind also nicht nur nicht »regelmäßig«, sondern trotz seines Einspruchs mit Recht als »verworren« zu bezeichnen«[1]). Sie werden auch durch Hrn. Kauffmanns neueste Arbeit »über die Teilbarkeit der Valenz«[2]) nicht entwirrt, sondern durch die Einteilung der Chromophore in selbständige und unselbständige, sowie durch die Erhebung der Nitrogruppe zu einem Fluorogen (l. c., S. 2345) noch komplizierter.

Eine auf so widerspruchsvollen Grundlagen basierte Fluorescenztheorie für Konstitutionsbestimmungen zu verwenden, ist absolut unstatthaft. In welcher Weise aber Hr. Kauffmann dennoch meine eingehenden Untersuchungen über die Körperfarbe, beispielsweise der Nitrophenole, der Oxyaldehyde, der Derivate des Succinylobernsteinesters durch einige Fluorescenzversuche kurzer Hand korrigieren zu dürfen glaubt, sei nur an einem einzigen Beispiel erläutert. Ich habe kürzlich nachgewiesen, daß das Oxydationsprodukt des Succinylobernsteinesters entgegen der früheren Auffassung nicht Chinonhydrodicarbonsäureester sein kann. Trotzdem unterstellt mir Hr. Kauffmann unmittelbar darauf (diese Berichte **40**, 843 [1907]) diese von mir widerlegte Auffassung und erklärt auf meine Reklamation (diese Berichte **40**, 1575 [1907]) sein unbegreifliches Vorgehen (in eine Formel das Gegenteil von dem hineinzulegen, was sie ausdrückt) auf Grund seiner Fluorescenztheorie für ganz berechtigt, weil dieser Ester nach meiner Formel angeblich »bei genauerer Betrachtung nichts anderes als der Chinonhydrodicarbonsäureester in verkappter, modifizierter neuer Form ist«. Nach Hrn. Kauffmann ist die Konstitution des Esters schon durch Fluorescenz eindeutig bestimmt: »Die blaue Fluorescenz schließt jede andere Deutung völlig aus als die, daß die Verbindung den Hydrochinonring als Luminophor, das Carbäthoxyl als Fluorogen enthält« (diese Berichte **40**, 843 [1907]). Die Bedeutungslosigkeit dieses Beweises ergibt sich aus zwei einfachen Tatsachen: Der Succinylobernsteinester (das Dihydroderivat des Hydrochinondicarbonsäureesters) enthält keinen Hydrochinonring als Luminophor, ja nicht einmal einen Benzolring, und fluoresciert dennoch; Monochlorhydrochinonäther andererseits, der den »luminophoren« Hydrochinonring enthält, fluoresciert nicht. Ebenso erklärt Hr. Kauffmann meinen Nachweis von der chinoiden Natur der gelben Salicylaldehydsalze für unrichtig durch die kurze Behauptung[3]): »Lösungen

[1]) Vergl. diese Berichte **40**, 2338 u. 2339 [1907].

[2]) Diese Berichte **40**, 2341 [1907].

[3]) Diese Berichte **40**, 846 [1907].

dieses Salzes fluorescieren. Das Auftreten der Fluorescenz ist entscheidend in der Frage nach der Konstitution des Salzes. Die Verbindung kann nur ein wahres Benzolderivat sein.«

Gegenüber dieser überall hervortretenden Bestimmtheit, mit der Hr. Kauffmann schwierige Konstitutionsfragen durch einfache Fluorescenzversuche im Sinne seiner Theorie entscheiden will und die ihr widersprechenden Resultate für unrichtig erklärt, muß nach objektiver Prüfung des Tatbestandes ebenso bestimmt erklärt werden:

Die experimentellen Grundlagen der Fluorescenz- und Auxochromtheorie des Hrn. Kauffmann sind teils unsicher, teils, wie bewiesen, unrichtig. Diese Theorie führt bereits auf ihrem eigenen Gebiete zu zahlreichen ungelösten Widersprüchen. Sie bietet nicht nur nicht »einen neuen sicheren Weg zur Konstitutionsbestimmung«, sondern ist für Konstitutionsbestimmungen von isomerisierbaren Stoffen vollkommen wertlos. Die aus der Fluorescenztheorie hergeleiteten angeblichen Beweise für die Unrichtigkeit meiner Auffassungen beweisen somit nur die Unrichtigkeit von Kauffmanns Fluorescenztheorie.

Nachschrift. Von den verschiedenen unberücksichtigt gelassenen Behauptungen des Hrn. Kauffmann muß doch nachträglich noch eine korrigiert werden, weil sie als Referat in das Chem. Zentralblatt (**1907**, II, 306) übergegangen ist, also für besonders wichtig gehalten wird. Danach »hat Hantzsch allen echten Benzolderivaten die Fluorescenz abgesprochen«. Tatsächlich findet sich dieser Satz, der eine Unkenntnis allbekannter Tatsachen bei mir voraussetzt, weder an der zitierten Stelle (diese Berichte **39**, 3101 [1906]), noch irgendwo anders. Nicht wegen der Fluorescenz, sondern wegen der Körperfarbe der gelbgrünen stabilen Modifikation des Esters $C_6H_4O_2(COOC_2H_5)_2$ kann diese nicht der wahre Hydrochinondicarbonsäureester sein. Letzterer wird vielmehr durch die labile, farblose Form repräsentiert. Aus dieser Auffassung, deren Bedeutung Hrn. Kauffmann danach ganz entgangen ist, konstruiert er den obigen, nirgends vorhandenen Satz, um darauf hin zu »begründen«, wie »notwendig« sein Angriff auf diese Auffassung gewesen ist.

503. Emil Fischer und Emil Abderhalden: Bildung von Polypeptiden bei der Hydrolyse der Proteine[1]).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. Juli 1907.)

Die drei Dipeptide, deren Entstehung durch partielle Hydrolyse des Seidenfibroins und Elastins wir in den beiden ersten Mitteilungen[2]) beschrieben haben, sind sämtlich Derivate des Glykokolls, und zwar Kombinationen mit *d*-Alanin, *l*-Tyrosin und *l*-Leucin. Alle diese Produkte wurden in Form ihrer Anhydride isoliert. Da diese aber zwei Dipeptiden entsprechen, so blieb zunächst die Frage offen, welches davon in dem ursprünglichen Produkt der Hydrolyse enthalten sei. Auf indirektem Wege konnten wir allerdings für die Kombination von Glykokoll und *d*-Alanin mit einiger Wahrscheinlichkeit schließen, daß sie Glycyl-*d*-alanin sei, weil sie widerstandsfähig gegen Pankreassaft war. Wir haben für diese Ansicht jetzt den endgültigen Beweis gefunden, denn es ist uns gelungen, aus den ursprünglichen Produkten

---

[1]) Diese Abhandlung wurde der Akademie der Wissenschaften zu Berlin am 20. Juni dieses Jahres vorgelegt. (Vergl. Sitzungsberichte **1907**, 574—590.) Neu hinzugekommen ist seitdem die Auffindung der *l*-Leucyl-*d*-glutaminsäure unter den Spaltprodukten des Gliadins.

[2]) Diese Berichte **39**, 752, 2315 [1906].

In der kürzlich erschienenen Mitteilung der HHrn. P. A. Levene und W. A. Beatty (Biochem. Ztschr. 4, 299 [1907]) findet sich die Bemerkung, daß der eine der beiden Autoren (Levene) bei der tryptischen Verdauung der Gelatine das erste krystallisierte Dipeptid auf analytischem Wege dargestellt habe. Da diese Behauptung, wenn sie unwidersprochen bliebe, als historischer Irrtum in die Eiweißliteratur übergehen könnte, so sehe ich mich zu einer Berichtigung genötigt. Bereits im Jahre 1902 habe ich in einem Autoreferat über einen Vortrag auf der Naturforscherversammlung zu Karlsbad (Chem.-Ztg. **26**, Nr. 80, S. 939 [1902]) die Bildung eines Dipeptids bei gemäßigter Hydrolyse des Seidenfibroins angezeigt, denn es war mir in Gemeinschaft mit Dr. P. Bergell gelungen, ein krystallisiertes Produkt zu isolieren, das durch die Analyse und Hydrolyse als das Naphthalinsulfoderivat eines Dipeptids aus Glykokoll und Alanin erkannt wurde. Diese Beobachtung wurde erheblich erweitert durch die Versuche, die ich im Herbst des Jahres 1905 gemeinschaftlich mit E. Abderhalden ausführte, denn wir konnten aus den Spaltprodukten des Seidenfibroins in reichlicher Menge das Glycyl-*d*-alaninanhydrid und nebenbei in kleiner Menge Glycyl-*l*-tyrosinanhydrid abscheiden. Die erste Mitteilung über dieses Resultat habe ich am 6. Januar 1906 in einem Vortrag vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft gemacht. (Vergl. diese Berichte **39**, 606 [1906].) Die ausführliche Beschreibung der Versuche ist der Redaktion

der Hydrolyse das Glycyl-*d*-alanin als β-Naphthalinsulfoderivat zu isolieren und dessen Struktur durch Spaltung in Alanin und Naphthalinsulfoglycin festzustellen. Die Verwendung der Naphthalinsulfoverbindungen für Lösung von Strukturfragen bei Polypeptiden ist neu und scheint uns allgemeinerer Anwendung wert zu sein. Sie beruht darauf, daß beim Erhitzen mit mäßig verdünnter Salzsäure die Polypeptidkette gesprengt wird, während die beständigere Bindung der Naphthalinsulfogruppe mit der Aminosäure erhalten bleibt. Im vorliegenden Beispiel wird der Vorgang durch folgende Gleichung dargestellt:

$$C_{10}H_7.SO_2.NH.CH_2.CO.NH.CH(CH_3).COOH + H_2O$$
$$= C_{10}H_7.SO_2.NH.CH_2.COOH + NH_2.CH(CH_3).COOH.$$

Nach anderen Beobachtungen mit den Naphthalinsulfoderivaten von komplizierteren Polypeptiden glauben wir, daß man auf dieselbe Art allgemein die am Anfang der Kette befindliche Aminosäure kennzeichnen kann.

Bei der näheren Untersuchung der Spaltprodukte des Elastins sind wir ferner neuen Dipeptiden begegnet. Eines davon ließ sich

---

dieser Berichte am 12. Februar 1906 übergeben worden (diese Berichte **39**, 752 [1906]). Hr. P. A. Levene beruft sich nun auf eine Publikation im Journ. of experim. Med. **8**, 180, die ebenfalls aus dem Jahre 1906 stammt. Bei der Redaktion der Ztschr. für physiol. Chem. (**47**, 143) ist am 24. Januar 1906 eine Abhandlung der HHrn. P. A. Levene und G. B. Wallace eingelaufen, in der eine bei der Verdauung der Gelatine entstandene krystallinische Substanz von der Formel $C_7H_{10}N_2O_2$ beschrieben wird, ohne daß sich irgend eine Andeutung über ihre Konstitution findet. Man muß daraus schließen, daß Hr. P. A. Levene anfangs Januar 1906 noch nicht gewußt hat, daß er das Anhydrid eines Dipeptids unter Händen hatte. Erst am 7. Mai 1906, nachdem längst die ausführliche Abhandlung von Abderhalden und mir erschienen war, ist bei der Redaktion dieser Berichte (**39**, 2060) die Mitteilung von Levene und Beatty eingetroffen, daß das krystallisierte Produkt aus Gelatine bei der Hydrolyse Prolin und Glykokoll liefere und deshalb als Glycyl-prolinanhydrid zu betrachten sei. Man sieht daraus, daß der Anspruch des Hrn. Levene auf die Entdeckung des ersten krystallisierten Derivats eines Dipeptids aus Proteinen in jeder Beziehung unberechtigt ist.

Ich bin aber weit davon entfernt, deshalb die Wichtigkeit seiner Beobachtung zu unterschätzen. Er hat das Verdienst, zuerst die Bildung eines Dipeptidanhydrids bei der Spaltung eines Proteins durch die Verdauungsfermente nachgewiesen zu haben, denn alle früheren Angaben über die Entstehung von Leucinimid unter den gleichen Verhältnissen sind sehr zweifelhaft. Ferner wird das Interesse, das seine Entdeckung darbietet, noch erhöht durch den Umstand, daß es sich um ein Derivat des Prolins handelt. E. Fischer.

direkt isolieren und hat sich als identisch mit dem synthetisch[1]) bereiteten *d*-Alanyl-*l*-leucin erwiesen. Zwei weitere konnten bisher nur als Anhydride abgeschieden werden. Das eine ist höchst wahrscheinlich eine Kombination von Glykokoll mit Valin, und das andere liefert bei der Hydrolyse *d*-Alanin und Prolin.

Ein Dipeptid der Glutaminsäure, die einen erheblichen Bestandteil vieler Proteine bildet, haben wir unter den Spaltprodukten des Gliadins gefunden. Durch Vergleich mit einem synthetischen Präparat wurde es als *l*-Leucyl-*d*-glutaminsäure erkannt.

Schließlich glauben wir noch ein interessantes Produkt aus Seidenfibroin schon jetzt erwähnen zu dürfen, obschon seine völlige Homogenität ungewiß ist. Nach dem Resultate der Molekulargewichtsbestimmung und der Hydrolyse halten wir es für ein Tetrapeptid, das aus Glykokoll, *d*-Alanin und *l*-Tyrosin zusammengesetzt ist. Trotz dieser einfachen Konstitution zeigt es aber in dem Verhalten gegen Ammoniumsulfat, ferner gegen Kochsalz bei Gegenwart von Salpetersäure oder Essigsäure die größte Ähnlichkeit mit den Albumosen. Bisher hat man wohl ziemlich allgemein angenommen, daß die durch Ammoniumsulfat fällbaren Albumosen im Vergleich zu den nichtfällbaren Peptonen hochmolekulare Substanzen seien. Die vorliegende Beobachtung zeigt, daß diese Anschauung nicht für alle Fälle zutreffend ist, sondern daß die Fällbarkeit durch Ammoniumsulfat in hohem Grade durch die Natur der im Molekül enthaltenen Aminosäuren, im vorliegenden Falle also durch das *l*-Tyrosin, bedingt sein kann. Die Erfahrung mit synthetischen Polypeptiden, welche Tyrosin enthalten, insbesondere mit dem *l*-Leucyl-triglycyl-*l*-tyrosin hat uns zu dem gleichen Schlusse geführt.

Partielle Hydrolyse des Seidenfibroins.

Ähnlich wie bei den früheren Versuchen[2]) wurden 500 g Seidenfibroin mit 1500 ccm rauchender Salzsäure (spez. Gewicht 1.19) übergossen und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt, bis Lösung eingetreten war. Diese Flüssigkeit haben wir aber absichtlich nur 4 Tage bei 16° aufbewahrt, während sie früher nachträglich noch einige Tage im Brutraum stehen blieb. Die kürzere Behandlung mit der Salzsäure hatte den Zweck, die Hydrolyse nicht zu weit zu treiben. In der weiteren Verarbeitung der Flüssigkeit haben wir ebenfalls eine Änderung eintreten lassen, indem wir zunächst eine Scheidung der zahlreichen Produkte durch Phosphorwolframsäure vornahmen. Zu dem Zweck wurde die salzsaure Lösung mit Wasser auf 15 l verdünnt und

[1]) **Emil Fischer**, diese Berichte **40**, 1766 [1907].

[2]) Diese Berichte **39**, 752, 2315 [1906].

mit einer konzentrierten Lösung von Phosphorwolframsäure so lange versetzt, als noch eine Fällung erfolgte. Der Niederschlag war zuerst flockig, ballte sich aber bald zu einem teigigen Kuchen zusammen. Er wurde zunächst mit kaltem Wasser unter Durchrühren gewaschen. Da erfahrungsgemäß solche Niederschläge auch einfachere Polypeptide und sogar Aminosäuren anfänglich enthalten können, so wurde das teigige Produkt in der gewöhnlichen Weise mit Wasser und Baryt zerlegt, die filtrierte Flüssigkeit mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und nach abermaliger Filtration von neuem mit Phosphorwolframsäure gefällt. Schließlich haben wir diesen ganzen Prozeß nochmals wiederholt. Die Menge der Flüssigkeit betrug bei der Fällung mit Phosphorwolframsäure jedesmal 15—20 l. Der zuletzt erhaltene Phosphorwolframsäure-Niederschlag diente zur Gewinnung des in der Einleitung erwähnten tyrosinhaltigen Tetrapeptids, wie unten beschrieben ist.

1. Durch Phosphorwolframsäure nicht gefällte Produkte: Sie fanden sich zum allergrößten Teil in der ersten Mutterlauge, so daß sich die Verarbeitung der beiden folgenden Mutterlaugen kaum lohnt. Wir wollen deshalb das Resultat nur für jene erste Flüssigkeit beschreiben. Zunächst wurde die darin enthaltene Phosphorwolframsäure mit einem kleinen Überschuß von Baryt gefällt, dann der Baryt genau mit Schwefelsäure entfernt und nun das Filtrat mit überschüssigem Kupferoxydul geschüttelt, um den größten Teil der Salzsäure wegzuschaffen. Aus der abermals filtrierten Flüssigkeit wurde das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt, dann der überflüssige Schwefelwasserstoff durch einen Luftstrom verdrängt und die Flüssigkeit nun unter geringem Druck aus einem Bade, dessen Temperatur nicht über 40° stieg, eingeengt. In einem kleinen Teil der konzentrierten Lösung haben wir die Salzsäure durch Schütteln mit überschüssigem Silberoxyd entfernt, dann im Filtrat das gelöste Silber quantitativ mit Salzsäure gefällt und nun die Flüssigkeit wiederum unter geringem Druck verdampft. Der Rückstand war ein gelber, dicker Sirup, der stark die Biuret- und Millonsche Reaktion zeigte, aber aus konzentrierter wäßriger Lösung mit Ammoniumsulfat nicht gefällt wurde.

4 g von diesem Sirup dienten zur Darstellung des β-Naphthalinsulfo-glycyl-*d*-alanins. Sie wurden in der üblichen Weise in sehr verdünntem Alkali gelöst und mit einer ätherischen Lösung von β-Naphthalinsulfochlorid behandelt. Beim schließlichen Ansäuern der alkalischen Lösung fiel ein Öl, das sich beim Abkühlen auf 0° langsam in eine zähe Masse verwandelte. Zur Reinigung wurde sie nach Entfernung der Mutterlauge zunächst in verdünntem Alkali gelöst, bei 0° durch Ansäuern wieder gefällt, dann zerrieben und mit ziemlich viel Äther ausgelaugt, wobei verhältnismäßig wenig in Lösung ging. Als der Rückstand in heißem Wasser gelöst und mit etwas Tierkohle gekocht war, schieden sich beim Abkühlen der filtrierten Flüssigkeit allmählich feine Nädelchen und glänzende Blättchen ab. Ihre Menge betrug allerdings nur 0.75 g, aber aus der Mutterlauge wurden noch 0.25 g gewonnen. Der Schmelz-

punkt lag bei 155° (korr.). Für die Analyse war bei 100° im Vakuum getrocknet.

0.1522 g Sbst.: 0.3026 g CO_2, 0.0729 g H_2O. — 0.1607 g Sbst.: 11.5 ccm N (18°, 779 mm).

$C_{15}H_{16}O_5N_2S$. Ber. C 53.54, H 4.80, N 8.33.
Gef. » 54.22, » 5.36, » 8.49.

Die Zahlen lassen bei Kohlenstoff und Wasserstoff an Übereinstimmung zu wünschen übrig, aber ähnliche Schwierigkeiten haben sich früher bei dem synthetisch erhaltenen β-Naphthalinsulfoderivat des racemischen Glycyl-alanins gezeigt, ohne daß die Ursache aufgeklärt werden konnte[1]). Im übrigen war die Ähnlichkeit unseres Produktes mit dem synthetischen β-Naphthalinsulfoglycyl-*d*-alanin[2]) sehr groß. Entscheidend ist zudem das Resultat der Hydrolyse, denn es entstehen dabei reichliche Mengen von β-Naphthalinsulfoglycin, wie folgender Versuch zeigt.

0.4 g Substanz wurden mit 200 ccm 10-proz. Salzsäure zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Abkühlen, besonders nach dem Abstumpfen der überschüssigen Salzsäure mit Alkali, fiel ein bald erstarrendes Öl, das aus heißem Wasser in langgestreckten, meist zu Büscheln vereinigten Blättchen krystallisierte. Es zeigt nicht allein den Schmp. 159° (korr.) und die übrigen Eigenschaften, sondern auch den Stickstoffgehalt des β-Naphthalinsulfo-glycins.

0.1807 g Sbst.: 7.9 ccm N (14°, 769 mm).

$C_{12}H_{11}O_4NS$. Ber. N 5.28. Gef. N 5.22.

Wir haben uns durch einen besonderen Versuch mit β-Naphthalinsulfoglycyl-glycin überzeugt, daß die Hydrolyse unter ähnlichen Bedingungen im gleichen Sinne verläuft.

Als 1 g mit 50 ccm 10-proz. Salzsäure zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht war, krystallisierten nach dem Abstumpfen der Salzsäure in der Kälte 0.75 g β-Naphthalinsulfoglycin, das nach dem Umkrystallisieren ebenfalls unter vorherigem Sintern bei 159° (korr.) schmolz und dieselben äußeren Eigenschaften wie obiges Präparat besaß.

0.1628 g Sbst.: 7.6 ccm N (15.5°, 764 mm).

$C_{12}H_{11}O_4NS$. Ber. N 5.28. Gef. N 5.51.

Wie erwähnt, wurde für die Darstellung des β-Naphthalinsulfoglycyl-*d*-alanins nur ein ganz kleiner Teil der Produkte verwendet, die nach der ersten Ausfällung mit Phosphorwolframsäure in den Mutterlaugen blieben. Die Hauptmenge diente zur Darstellung von Anhydriden der Dipeptide. Zu dem Zwecke wurde die Flüssigkeit, nachdem die Salzsäure, wie oben erwähnt, mit Kupferoxydul gefällt und das Kupfer wieder entfernt war, zum Sirup verdampft. Er enthielt natürlich etwas Salzsäure. Seine Menge betrug etwa 300 g. Dieses Rohprodukt wurde in der üblichen Weise verestert, die Ester

[1]) E. Fischer, diese Berichte 36, 2106 [1903].

[2]) E. Fischer und P. Bergell, diese Berichte 36, 2594 [1903].

in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat in Freiheit gesetzt und die Monoaminosäureester durch Verdampfen unter sehr geringem Druck entfernt.

Als der Rückstand wieder in Alkohol gelöst war und diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen blieb, schieden sich allmählich die Anhydride als amorphe Massen ab. Die Abscheidung dauerte übrigens wochenlang fort, und die Menge der festen Produkte stieg auf ungefähr 200 g. Wir haben daraus durch systematisches Umlösen große Mengen von Glycyl-*d*-alaninanhydrid und kleine Mengen von Glycyl-*l*-tyrosinanhydrid isoliert, die in den früheren Abhandlungen[1]) ausführlich beschrieben sind. Aus den späteren Mutterlaugen wurde auch ein Produkt isoliert, das kein Tyrosin, wohl aber Alanin enthielt und nach der Analyse ein *d*-Alanyl-*l*-serinanhydrid sein könnte. Es löste sich in Wasser und Alkohol leicht, etwas schwerer in Essigäther und schmolz gegen 225° unter Zersetzung.

0.1770 g Sbst.: 0.2971 g CO_2, 0.0987 g H_2O. — 0.1212 g Sbst.: 19.5 ccm N (16°, 758 mm).

$C_6H_{10}N_2O_3$. Ber. C 45.54, H 6.37, N 17.72.
Gef. » 45.77, » 6.24, » 18.75.

Wir legen jedoch darauf keinen besonderen Wert, da die Reinheit nicht sicher war und seine Menge nicht ausreichte, um die Anwesenheit von Serin zweifellos festzustellen.

2. Niederschlag mit Phosphorwolframsäure: Für die folgenden Versuche diente der Niederschlag, der bei der oben beschriebenen dritten Fällung mit Phosphorwolframsäure entstand. Er wurde in der üblichen Weise mit Baryt zerlegt, der überschüssige Baryt mit Schwefelsäure quantitativ entfernt und die filtrierte Lösung unter geringem Druck aus einem Bade, dessen Temperatur nicht über 40° stieg, eingedampft. Der Rückstand war ein schwach gelb gefärbter, bitter schmeckender Sirup. Er löste sich in heißem Methylalkohol (3—4-fache Menge) völlig auf, aber beim Erkalten gestand die Lösung zu einer dicken Gallerte, und als diese nach einiger Zeit scharf abgenutscht und mit kaltem Methylalkohol gewaschen wurde, hinterblieb ein farbloses, fast aschefreies Pulver, das jetzt in Methylalkohol sehr schwer löslich war. Das Präparat zeigte alle Merkmale eines Gemisches. Ein Teil löste sich leicht in Wasser, ein anderer schwer, und die wäßrige Lösung des ersteren schied beim Erhitzen von dem schwer löslichen Produkt noch aus. Genau untersucht wurde nur der in Wasser leicht lösliche Teil. Seine wäßrige Lösung opalescierte etwas, schäumte sehr stark und wurde von Ammoniumsulfat gefällt. Biuretprobe und Millonsche Reaktion waren sehr stark. Auch dieses

[1]) a. a. O.

Präparat zeigte noch das Verhalten eines Gemisches. Für die Scheidung der verschiedenen Bestandteile haben wir die partielle Fällung mit Alkohol mit einigem Erfolg angewandt. Die ersten Fraktionen waren frei von Asche und ganz farblose, luftbeständige Pulver. Die späteren Fällungen zeigten eine leicht gelbe Farbe. Alle Fraktionen besaßen eine ähnliche elementare Zusammensetzung und gaben Millons Reaktion und die Biuretprobe. Die Hydrolyse zeigte aber, daß in der Menge und Art der Aminosäuren erhebliche Differenzen bestanden. Alle Einzelheiten dieser mühsamen Untersuchung anzugeben, erscheint zwecklos. Wir begnügen uns deshalb mit der Beschreibung der Resultate, die mit dem reinsten Präparate erhalten wurden. Dieses war gewonnen als schwerst löslicher Teil bei wiederholter partieller Fällung der wäßrigen Lösungen mit Alkohol. Es war völlig frei von Asche. Die nachfolgenden Beobachtungen deuten darauf hin, daß es ein Tetrapeptid aus zwei Molekülen Glykokoll, einem Molekül Alanin und einem Molekül Tyrosin ist. Da das Produkt aber nicht krystallisiert, so ist eine Garantie für seine Reinheit nicht gegeben, und diese erscheint sogar nach den Ergebnissen der Elementaranalyse nicht einmal wahrscheinlich. Für die Analyse wurde bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1725 g Sbst.: 0.3267 g CO_2, 0.0937 g H_2O. — 0.1810 g Sbst.: 24.4 ccm N (17°, 763 mm).

Tetrapeptid: 2 Glykokoll, 1 Alanin und 1 Tyrosin:

$C_{16}H_{22}O_6N_4$. Ber. C 52.43, H 6.05, N 15.30.
Gef. » 51.65, » 6.08, » 15.70.

Da nach den Erfahrungen mit den synthetischen Produkten die Gefrierpunktserniedrigung der wäßrigen Lösung bei den Tri- und Tetrapeptiden noch recht brauchbare Werte für das Molekulargewicht gibt, so haben wir diese Methode auch bei dem vorliegenden Produkt angewandt. Die verschiedenen Bestimmungen ergaben ein Molekulargewicht von 335, 340, 346, 355. Berechnet für Tetrapeptid aus 2 Glykokoll, 1 Alanin und 1 Tyrosin: 366.2.

Das Präparat ist in Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol ganz unlöslich. Aus der kalten, wäßrigen Lösung fällt es auf Zusatz einer gesättigten Ammoniumsulfatlösung in dicken Flocken. Bei unreinen Präparaten bildet der Niederschlag manchmal eine zähe, halbfeste Masse. Tanninlösung gibt ebenfalls einen dicken Niederschlag, der sich aber im Überschuß des Fällungsmittels wieder löst. Die wäßrige Lösung wird durch starke Kochsalzlösung allein nicht gefällt. Hat man aber vorher etwas Salpetersäure oder Essigsäure zugefügt, so entsteht eine starke Trübung. Das synthetische *l*-Leucyl-triglycyl-*l*-tyrosin, dessen Darstellung in einer nachfolgenden Abhandlung be-

schrieben wird, verhält sich ganz ähnlich. Mit Ferrocyankalium und Salzsäure oder mit Sublimat entsteht keine Fällung. Auch eine schwach salpetersaure Lösung von Mercuronitrat gibt nur eine ganz unbedeutende Fällung, während sie mit dem Rohprodukte und auch mit späteren Fraktionen, die bei der Fällung mit Alkohol entstehen, einen starken Niederschlag liefert. Biuretprobe und Millonsche Reaktion sind sehr stark. Läßt man das Produkt in wäßriger Lösung mit Pankreassaft im Brutraum stehen, so beginnt schon nach mehreren Stunden die Abscheidung von Tyrosin. Es ist uns jedoch hier ebensowenig wie in vielen anderen Fällen gelungen, das Tyrosin vollständig in Freiheit zu setzen.

Diese Beobachtungen sind zwar zum Teil ganz wertvoll, aber sie genügen noch keineswegs, um ein solches polypeptidähnliches Produkt scharf zu kennzeichnen. Wir haben deshalb noch die Hydrolyse herangezogen und sowohl ihren totalen wie auch den partiellen Verlauf geprüft.

Totale Hydrolyse: 2 g wurden mit 15 ccm 25-prozentiger Schwefelsäure 18 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann die Schwefelsäure in der üblichen Weise genau mit Baryt entfernt und das Filtrat bis zur Krystallisation des Tyrosins eingeengt. Die Ausbeute an reinem, umkrystallisiertem Tyrosin betrug 0.89 g. Die vom Tyrosin abfiltrierte Mutterlauge wurde unter geringem Druck zur Trockne verdampft und der Rückstand auf gewöhnliche Weise verestert. Beim zwölfstündigen Stehen auf Eis schied die alkoholische Lösung eine reichliche Menge von Glykokollester-chlorhydrat aus. Die Mutterlauge wurde unter geringem Druck zur Trockne verdampft und der Rückstand zum zweitenmal verestert. Beim längeren Stehen erfolgte eine zweite Krystallisation von Glykokollester-chlorhydrat. Seine Gesamtmenge betrug nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol unter Anwendung von etwas Tierkohle 1.25 g, welche 0.67 g Glykokoll entsprechen. Die alkoholische Mutterlauge wurde abermals unter geringem Druck verdampft, mit Alkohol wieder aufgenommen und mit einer dem Chlorgehalt entsprechenden Menge Natriumäthylat versetzt, dann die Flüssigkeit vom Kochsalz abfiltriert und bei 12 mm Druck destilliert, bis die Temperatur des Bades auf 100° gestiegen war. Dabei blieb nur ein geringer Rückstand. Das in einer sehr gut gekühlten Vorlage aufgefangene Destillat wurde zur Gewinnung des Alanins mit wäßriger Salzsäure übersättigt und zur Trockne verdampft. Ausbeute an trockenem Hydrochlorid 0.5 g, die 0.35 g Alanin entsprechen. Die optische Untersuchung des salzsauren Salzes gab $[\alpha]_D^{20} = +8.9^0$, was auf ziemlich reines *d*-Alanin hindeutet.

Im folgenden stellen wir die Resultate der totalen Hydrolyse zusammen mit denjenigen Mengen der Aminosäuren, die aus reinem Tetrapeptid mit 2 Glykokoll, 1 Alanin und 1 Tyrosin entstehen müssen:

Ber.	Glykokoll 0.82 g,	Alanin 0.48 g,	Tyrosin 0.98 g.
Gef.	» 0.67 g,	» 0.35 g,	» 0.89 g.

Die Übereinstimmung läßt zwar zu wünschen übrig; dies liegt jedoch sicherlich zum erheblichen Teil an der Ungenauigkeit der quantitativen Bestimmungen. Wo diese am geringsten ist — beim Tyrosin —, da zeigt sich auch die größte Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung, während beim Alanin das gerade Gegenteil der Fall ist.

Partielle Hydrolyse: 5 g Substanz wurden in der dreifachen Menge Salzsäure vom spez. Gewicht 1.19 gelöst und sieben Tage bei 16° aufbewahrt. Zur Trennung der Produkte diente wieder die Estermethode. Zuerst wurde die Salzsäure aus der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit in der üblichen Weise durch Kupferoxydul größtenteils entfernt, dann nach Entfernung des Kupfers unter geringem Druck eingedampft und der Rückstand verestert, die Hydrochloride der Ester zerlegt und die Ester der Monoaminosäuren durch Destillation entfernt. Alle diese Operationen sind früher wiederholt und eingehend beschrieben worden. Als dann die alkoholische Lösung der nicht flüchtigen Ester stehen blieb, erfolgte nach einigen Tagen die Abscheidung von Diketopiperazinen, zunächst in amorpher Form. Sie wurden abgesaugt und aus heißem Alkohol wiederholt umgelöst, wobei ziemlich bald ein krystallisierendes Produkt resultierte. Seine Menge betrug 0.75 g. Es gab keine Millonsche Reaktion mehr und besaß den Schmp. 242° (korr.), sowie die sonstigen wesentlichen Eigenschaften des Glycyl-*d*-alaninanhydrids.

0.1621 g Sbst.: 0.2755 g CO_2, 0.0904 g H_2O.

$C_5H_8N_2O_2$. Ber. C 46.84, H 6.29.
Gef. » 46.35, » 6.24.

Die nicht unerhebliche Differenz im Kohlenstoff zeigt allerdings, daß das Präparat noch nicht ganz rein war. Aus der alkoholischen Mutterlauge von Glycyl-*d*-alaninanhydrid haben wir ein zweites Produkt isoliert, das nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Anwendung von Tierkohle den Schmp. 282° (korr.) und die sonstigen Eigenschaften des Glycyl-*l*-tyrosinanhydrids besaß.

0.1298 g Sbst.: 0.2835 g CO_2, 0.0661 g H_2O.

$C_{11}H_{12}N_2O_3$. Ber. C 60.00, H 5.49.
Gef. » 59.57, » 5.70.

Faßt man die Resultate all dieser Versuche zusammen, so erscheint es in der Tat recht wahrscheinlich, daß das von uns isolierte Präparat im wesentlichen ein Tetrapeptid aus Glykokoll, Alanin und Tyrosin ist. Seine völlige Reinheit können wir allerdings nicht garantieren, auch ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß ein Gemisch von Isomeren vorliegt, und endlich wissen wir nicht, in welcher Reihenfolge die Aminosäuren verkettet sind. Wir hoffen aber, daß die Synthese der ähnlich zusammengesetzten Tetrapeptide, die eben in Angriff genommen ist, über diese Fragen bald Klarheit geben wird.

Partielle Hydrolyse des Elastins.

1. Durch Schwefelsäure: 600 g Elastin wurden mit 3000 ccm 70-prozentiger Schwefelsäure übergossen und unter wiederholtem Umschütteln bei 37° aufbewahrt. Am zweiten Tage trat völlige Lösung ein. Nach weiterem anderthalbtägigem Stehen im Brutraum und nach eintägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde die braun gefärbte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, der größere Teil der Schwefelsäure mit Baryt gefällt, das Bariumsulfat filtriert, mit Wasser gründlich ausgewaschen und schließlich das auf etwa 30 l verdünnte Filtrat mit Phosphorwolframsäure gefällt. Der Niederschlag war nach scharfem Absaugen und starkem Pressen eine steinharte, leicht pulverisierbare Masse, die in der üblichen Weise mit Baryt zerlegt wurde. Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, aus dem offenbar sehr komplizierten Gemisch eine einheitliche Verbindung zu isolieren.

Glücklicher waren wir mit dem durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren Teil der Spaltprodukte. Die Flüssigkeit wurde zur Entfernung der Phosphorwolframsäure mit Baryt gefällt und aus dem Filtrat der überschüssige Baryt genau mit Schwefelsäure entfernt. Als dann die filtrierte Flüssigkeit bei 12 mm Druck und einer 40° nicht übersteigenden Temperatur zur Trockne verdampft wurde, blieb ein hellgelber Sirup zurück, dessen Gewicht ungefähr 150 g betrug. Er löste sich klar in warmem, absolutem Alkohol, und beim Abkühlen fielen amorphe Massen aus, die durch Filtration entfernt und wegen ihrer häßlichen Eigenschaften nicht weiter untersucht wurden. Die alkoholische Mutterlauge wurde wiederum unter geringem Druck verdampft, der Rückstand mit Alkohol übergossen und von neuem verdampft, um das Wasser möglichst zu entfernen. Schließlich haben wir die dicke, sirupöse Masse mit 2 l Essigäther etwa eine Stunde ausgekocht. Hierbei ging nur ein kleiner Teil in Lösung, aber darunter befand sich das *d*-Alanyl-*l*-leucin. Beim Abkühlen der Essigätherlösung entstand zuerst ein flockiger, amorpher Niederschlag, und das Ausfallen solcher amorpher Massen dauerte auch fort, als das Filtrat eingeengt war. Je konzentrierter aber die Mutterlauge wurde, um so häufiger zeigten sich beim langsamen Eindunsten krystallisierte Massen, gemischt mit amorphen Produkten. Nach völligem Verdunsten der Flüssigkeit wurden diese Fällungen zuerst mit kaltem Alkohol ausgelaugt, wobei ein Teil der amorphen Substanzen in Lösung ging. Der nun verbleibende Rückstand war in Alkohol und Essigäther sehr viel schwerer löslich als zuvor. Zur Lösung des krystallisierten Bestandteils bedurfte es ungefähr 500 ccm kochenden Alkohols. Aus der eingeengten Lösung schieden sich bei einigem Stehen wieder Krystalle ab, die unter dem Mikroskop als zugespitzte Blättchen erschienen. Die Gesamtausbeute betrug 2.25 g. Sie wurde zur weiteren Reinigung von neuem aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

Schließlich zeigte das Präparat alle Eigenschaften des synthetisch gewonnenen *d*-Alanyl-*l*-leucins. Schmelzpunkt gegen 256° (korr.).

0.3315 g Sbst. in Wasser gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 3.7770 g. $d^{20} = 1.020$. Die Lösung drehte Natriumlicht im 1-dm-Rohr 1.49° nach links. $[\alpha]_D^{20} = -16.6^0$, während für das synthetische Produkt $[\alpha]_D^{20} = -17.21^0$ gefunden wurde [1]).

Zur Analyse wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 110° getrocknet.

0.1440 g Sbst.: 0.2806 g CO_2, 0.1180 g H_2O. — 0.0915 g Sbst.: 11.1 ccm N (20°, 755 mm).

$C_9H_{18}N_2O_3$. Ber. C 53.41, H 8.97, N 13.86.
Gef. » 53.14, » 9.17, » 13.83.

In Übereinstimmung hiermit steht das Resultat der Hydrolyse:

1 g Dipeptid wurde 16 Stunden am Rückflußkühler mit 10 ccm 25-proz. Schwefelsäure gekocht, dann die Schwefelsäure mit Baryt quantitativ entfernt und das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt. Im ganzen wurden drei Fraktionen gewonnen. Die erste bestand aus reinem Leucin (0.25 g).

0.0802 g Sbst.: 0.1608 g CO_2, 0.0721 g H_2O.

$C_6H_{13}NO_2$. Ber. C 54.92, H 9.99.
Gef. » 54.68, » 10.06.

Die zweite Fraktion enthielt gleichfalls fast ausschließlich Leucin (0.30 g). Aus der dritten Fraktion ließen sich 0.32 g *d*-Alanin gewinnen.

0.1654 g Sbst.: 0.2436 g CO_2, 0.1124 g H_2O.

$C_3H_7NO_2$. Ber. C 40.45, H 7.86.
Gef. » 40.17, » 7.60.

2. Hydrolyse durch Salzsäure: 500 g fein zerteiltes Elastin wurde mit $1^1/_2$ l rauchender Salzsäure (spez. Gewicht 1.19) übergossen und unter öfterem Umschütteln bei 36° gehalten. Schon am 2. Tage war Lösung eingetreten. Nach 4 Tagen wurde die Lösung in 13 l kaltes Wasser eingegossen, die Salzsäure durch Zugabe von Kupferoxydul zum größten Teil gefällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Kupfer befreit und die Mutterlauge unter 15—20 mm Druck aus einem nicht über 40° erhitzten Wasserbade zum Sirup eingeengt, dann dieser noch 2—3-mal mit Alkohol angerührt und wieder unter vermindertem Druck verdampft, um das Wasser möglichst zu entfernen. Der so erhaltene Sirup war hellgelb gefärbt. Die Veresterung geschah mit der dreifachen Menge Äthylalkohol und wurde nach jedesmaligem Verdampfen des Alkohols unter geringem Druck noch zweimal in derselben Weise wiederholt. Schließlich haben wir das Gemisch der Hydrochloride in absolutem Äthylalkohol gelöst, die dem Chlorgehalt entsprechende Menge Natriumalkoholat zugefügt und das ausgeschiedene Kochsalz abzentrifugiert. Die Mutterlauge wurde wiederum unter einem Druck von 10—12 mm verdampft und schließlich die Temperatur bis 70° des Wasserbades gesteigert,

[1]) E. Fischer, diese Berichte **40**, 1767 [1907].

wobei eine kleine Menge von Monoaminosäureestern überging. Um den Rest der letzteren völlig zu entfernen, wurde die Masse mit Äther unter kräftigem Schütteln ausgelaugt, der Rückstand dann in der fünffachen Menge absoluten Alkohols aufgenommen und die filtrierte Lösung bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Schon am zweiten Tage begann die Abscheidung von Anhydriden in Form einer sehr voluminösen, amorphen Masse. Diese Abscheidung dauerte wochenlang, und durch Filtration der ausgeschiedenen Massen auf der Nutsche, die in Intervallen von 2—3 Tagen vorgenommen wurde, erreichte man schon eine teilweise Trennung der Produkte.

Die ersten Fraktionen bestanden zum größten Teil aus dem schon früher isolierten *l*-Leucyl-glycinanhydrid. Wie aus der damaligen Beschreibung hervorgeht, ist seine Reinigung ziemlich mühsam, denn in der amorphen, gelatinösen Form hält es hartnäckig Mutterlaugen und Kochsalz zurück. Die späteren Fraktionen des Niederschlags, die aus der alkoholischen Lösung allmählich ausfielen, waren weniger gequollen und zeigten eine mehr krümelige Beschaffenheit. Sie dienten zur Gewinnung des *l*-Leucyl-*d*-alaninanhydrids. Zu dem Zweck wurden sie zuerst in heißem Wasser gelöst, mit Tierkohle gekocht und durch Abkühlung wieder abgeschieden. Das Umlösen aus heißem Wasser wurde 3—4 mal wiederholt. Das Produkt war dann noch nicht deutlich krystallisiert, zeigte aber unter dem Mikroskop die Struktur einer fein verfilzten Masse, die wahrscheinlich aus äußerst dünnen Nädelchen bestand. Zum Schluß wurde noch aus heißem Essigäther umgelöst. Diese ganze umständliche Reinigung ist mit außerordentlichen Verlusten verknüpft, so daß wir schließlich aus etwa 20 g Rohprodukt nur 1.7 g erhielten.

Für die Analyse war die Substanz bei 100° getrocknet.

0.1165 g Sbst.: 0.2492 g CO_2, 0.0900 g H_2O. — 0.1107 g Sbst.: 14.1 ccm N (16°, 778 mm).

$C_9H_{16}N_2O_2$. Ber. C 58.63, H 8.75, N 15.25.
Gef. » 58.33, » 8.64, » 15.24.

Das Präparat schmolz gegen 248° (korr.). Für die Bestimmung der spezifischen Drehung diente die Lösung in Eisessig.

0.1511 g Sbst. gelöst in trocknem Eisessig. Gesamtgewicht der Lösung 4.2122 g. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0.93° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{20} = -25.9°$.

Daß die Substanz aus Leucin und Alanin zusammengesetzt ist, beweist das Resultat der Hydrolyse. Sie wurde in der üblichen Weise durch mehrstündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure ausgeführt. Die Aminosäuren wurden dann in die salzsauren Ester verwandelt, diese durch Natriumäthylat in alkoholischer Lösung in Freiheit gesetzt und die alkoholische Lösung fraktioniert destilliert. Aus dem ersten Teil konnte das *d*-Alanin und aus der späteren Fraktion das

l-Leucin isoliert werden. Das salzsaure Alanin zeigte eine spezifische Drehung von +9.4°. Das *l*-Leucin wurde durch die Kupferverbindung identifiziert.

Die zuvor angegebenen Merkmale, Schmelzpunkt, spezifische Drehung und Hydrolyse, stimmen im wesentlichen überein mit den Eigenschaften des synthetisch dargestellten *l*-Leucin-*d*-alaninanhydrids [1]). Daß letzteres eine etwas höhere spezifische Drehung (—29.2°) zeigt, ist nicht auffallend, da wir auch in allen anderen Fällen bei den durch Hydrolyse mit Säuren erhaltenen Dipeptidanhydriden eine etwas geringere Drehung als bei den künstlichen Produkten beobachteten. Wahrscheinlich findet während der Hydrolyse eine geringe Racemisation statt.

Mehr Beachtung verdient die geringe Neigung der aus Elastin gewonnenen Anhydride zur Krystallisation, denn das künstliche Produkt ist leicht zu krystallisieren und auch in Wasser schwerer löslich. Es ist möglich, daß dem Präparat aus Elastin hartnäckig eine Verunreinigung anhaftet, die diese Abweichung verursacht. Es ist aber auch denkbar, daß bei diesen Anhydriden feine Isomerien existieren, auf die früher aus theoretischen Gründen schon hingewiesen wurde [2]). In der Tat haben wir beobachtet, daß das Produkt aus Elastin beim wiederholten Abdampfen der wäßrigen Lösung schwerer löslich wird, und daß bei diesem Präparat größere Neigung zur Krystallisation besteht. Noch rascher erreicht man diese Veränderung durch Kochen mit Chinolin oder durch Sublimation. Im letzteren Falle geht allerdings ein erheblicher Teil der Substanz zugrunde, aber der sublimierte Teil bildet lange Nadeln, die dann den Schmelzpunkt des synthetischen Produkts zeigen. Unser Vorrat reichte nicht aus, um auf diese verlustreiche Weise größere Mengen des krystallisierten Materials herzustellen. Trotz dieser Lücke halten wir die vorliegenden Beobachtungen für einen ausreichenden Beweis, daß das Produkt aus Elastin ein *l*-Leucyl-*d*-alaninanhydrid ist. Da bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure das *d*-Alanyl-*l*-leucin selbst isoliert wurde, so liegt die Annahme am nächsten, daß aus ihm das zuvor beschriebene Anhydrid entsteht. Trotzdem glauben wir an die Möglichkeit erinnern zu müssen, daß das gleiche Anhydrid aus dem isomeren Dipeptid *l*-Leucyl-*d*-alanin entstehen kann; denn wir halten es nicht für ausgeschlossen, daß bei der Hydrolyse des Elastins diese beiden Dipeptide gleichzeitig gebildet werden.

Aus der obigen Beschreibung des *d*-Alanyl-*l*-leucinanhydrids geht hervor, daß es nur einen ganz geringen Teil der Spaltprodukte des

[1]) E. Fischer, diese Berichte **39**, 2917 [1906].

[2]) Diese Berichte **39**, 530 [1906].

Elastins und selbst der daraus entstehenden Anhydride ausmacht. Viel größer ist die Menge der amorphen Massen, die sich aus den Lösungen in Essigäther, Aceton und auch Alkohol beim Stehen allmählich abscheiden. Wie schon in der Einleitung erwähnt, ist es uns gelungen, daraus zwei weitere Produkte, allerdings nur eins davon im krystallisierten Zustand, zu isolieren.

Wir haben zu dem Zwecke 250 g Elastin genau nach der zuvor geschilderten Methode verarbeitet und schließlich die Produkte in Alkohol gelöst. Beim längeren Stehen schieden sich daraus Anhydride als amorphe Massen ab, die abgesaugt und nach dem Waschen mit kaltem Alkohol und Äther 25 g eines farblosen, amorphen Pulvers bildeten. Dieses war ein Gemisch von Produkten, die sich durch die Löslichkeit in kaltem Alkohol unterscheiden. Um den leicht löslichen Bestandteil zu gewinnen, haben wir das Rohprodukt mit der fünffachen Menge kalten absoluten Alkohols ausgelaugt und das Filtrat verdampft. Mit dem Rückstand wiederholten wir das Abdampfen der alkoholischen Lösung nochmals und erreichten dadurch die weitere Abscheidung von schwer löslichen Produkten, die durch Filtration entfernt wurden. Schließlich wurde nach Verjagen des Alkohols der farblose, pulverige Rückstand in heißem Essigäther gelöst. Beim Abkühlen schied sich die Substanz in glashellen, gallertigen Massen ab, die beim Trocknen sich wiederum in ein farbloses, lockeres Pulver verwandelten. Für die Analyse wurde bei 100° im Vakuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0.1832 g Sbst.: 0.3483 g CO_2, 0.1197 g H_2O. — 0.1577 g Sbst.: 21.1 ccm N (17°, 744 mm).

Gef. C 51.85, H 7.31, N 15.23.

Diese Zahlen würden leidlich mit der Formel $C_8H_{14}O_3N_2$ übereinstimmen.

Ber. C 51.61, H 7.58, N 15.06.

Da die Substanz kein Kupfersalz bildet und bei der Hydrolyse durch 16-stündiges Kochen mit 25-prozentiger Schwefelsäure Prolin und Alanin liefert, so könnte man sie nach dem Resultat der Analyse als krystallwasserhaltiges Alanyl-prolinanhydrid, $C_8H_{12}O_2N_2 + H_2O$, auffassen. Da uns aber der Nachweis des Krystallwassers nicht sicher gelungen ist und wir auch noch Zweifel an der völligen Reinheit der Substanz hegen müssen, so begnügen wir uns damit, ihre Existenz angedeutet zu haben. Entscheidende Merkmale für ihre wirkliche Zusammensetzung hoffen wir durch die Synthese des Alanylprolins und seines Anhydrids zu gewinnen.

Bestimmter können wir uns aussprechen über das zweite, in kaltem Alkohol schwerer lösliche Produkt, das bei der oben beschriebenen Trennung erhalten wird. Beim Auskochen des Rohprodukts mit Essigäther geht es in Lösung und scheidet sich beim Erkalten des Filtrats ebenfalls als amorphe, farblose, gequollene Masse ab. Auch hier waren alle Versuche, Krystalle aus Lösungen zu er-

halten, vergeblich. Dagegen läßt sich die Substanz in kleinen Mengen, wenn man rasch erhitzt, ohne allzu großen Verlust destillieren. Das Destillat erstarrt dann vollständig krystallinisch, und diese Krystallmasse schmilzt bei raschem Erhitzen zwischen 248° und 252.5° (korr.). Sonderbarerweise erhielten wir beim Umlösen der Krystallmasse aus Essigäther oder anderen Lösungsmitteln immer wieder die gleichen amorphen, gequollenen Massen, wie bei der ursprünglichen Abscheidung aus Essigäther. Diese Erscheinung ist uns ganz neu, und wir haben sie bisher nur bei solchen Dipeptidanhydriden beobachtet. Ob auf dem weiten Gebiet der organischen Chemie schon ähnliche Fälle bekannt geworden sind, ist sehr schwer aus der Literatur zu entnehmen. Es wäre uns deshalb sehr erwünscht, von Fachgenossen, die Ähnliches gesehen haben, darüber belehrt zu werden. Ob die Erscheinung bei unseren Substanzen durch geringe Verunreinigungen hervorgerufen wird, oder ob es sich hier um leicht verwandelbare Isomere handelt, von denen das eine besonders in der Hitze stabil ist, können wir nicht sagen. Man kann sich aber vorstellen, welche Erschwerung die experimentelle Arbeit durch solche Umstände erfährt.

Für die Analyse haben wir das amorphe Präparat benutzt, weil das destillierte Produkt, nach der leicht bräunlichen Färbung zu urteilen, weniger rein zu sein schien.

0.1203 g Sbst.: 0.2365 g CO_2, 0.0805 g H_2O. — 0.1512 g Sbst.: 23.5 ccm N (18°, 760 mm).

Gef. C 53.61, H 7.49, N 17.99.

Diese Zahlen passen ziemlich gut auf ein Glycyl-valinanhydrid.

$C_7H_{12}N_2O_2$. Ber. C 53.81, H 7.75, N 17.94.

Auch der oben angegebene Schmelzpunkt würde damit übereinstimmen, denn das synthetisch erhaltene racemische Glycyl-valinanhydrid schmilzt gegen 252° (korr.).

Für die Hydrolyse konnte nur 1 g verwendet werden. Erhalten wurden 0.75 g Glykokollester-chlorhydrat (Schmp. 144°, korr.), mithin etwa drei Viertel der für Glycyl-valinanhydrid berechneten Menge. Ferner wurde eine Aminosäure isoliert, die große Ähnlichkeit mit Valin zeigte, während Alanin und Leucin nicht nachweisbar waren. Leider reichte die Menge für völlige Reinigung des Valins nicht aus.

Inzwischen ist auch das aktive Glycyl-valinanhydrid von Hrn. H. Scheibler im hiesigen Institut synthetisch dargestellt worden. Es gleicht in jeder Beziehung, besonders auch bezüglich der eigentümlichen Krystallisationsphänomene, unserem Produkt aus Elastin. Nur der Schmelzpunkt liegt beim synthetischen Präparat ungefähr 10° höher, was aber bei der hohen Temperatur wenig bedeutet und

durch eine ganz geringe Verunreinigung des Produkts aus Elastin verursacht sein kann. Jedenfalls ist die Identität beider Präparate in hohem Grade wahrscheinlich. Die vorliegenden Beobachtungen zeigen von neuem, daß es auf diesem schwierigen Gebiete häufig unmöglich ist, entscheidende Resultate ohne die Hilfe der Synthese zu gewinnen.

Wir können uns bei dieser Gelegenheit die Bemerkung nicht versagen, daß einzelne Fachgenossen glauben, mit einem viel geringeren Aufwand von Mühe die Bildung von Polypeptiden bestimmter Konstitution bei der Spaltung der Proteine nachweisen zu können. Als Beispiel dafür führen wir die Abhandlung der HHrn. P. A. Levene und W. A. Beatty[1]) an. Mit dem Namen »Lysin-glycylpeptid«, der nicht einmal richtig gebildet ist, bezeichnen sie ein Produkt, von dem man nichts weiter erfährt, als daß es nicht krystallisiert und beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 125° Glykokoll und Lysin liefert. Das Mengenverhältnis, in dem diese beiden Aminosäuren entstehen, ist nicht angegeben, ebenso wenig scheint auf andere Aminosäuren geprüft worden zu sein. Der Nachweis des Glykokolls ist nur durch die Analyse des Pikrats geführt. Auf die Erfahrung anderer Forscher, daß im Eieralbumin Glykokoll gar nicht oder höchstens in Spuren nachweisbar ist, wird keine Rücksicht genommen, und diese wenigen Daten sollen dann genügen, um die Bildung eines »Lysin-glycyls«, das in Zukunft in der physiologisch-chemischen Literatur figurieren wird, zu beweisen. Zum Schluß ihrer Abhandlung bemerken die Verfasser, gleichsam als Rechtfertigung ihrer lückenhaften Beobachtungen, daß auch die von E. Fischer und U. Suzuki dargestellten Polypeptide der Diaminosäuren nicht krystallisieren. Demgegenüber glauben wir doch betonen zu müssen, daß die synthetischen Produkte alle durch die Analyse der Pikrate oder Esterchlorhydrate gekennzeichnet sind, und daß außerdem die Art der Synthese schon bestimmte Anhaltspunkte für die Beurteilung ihrer Zusammensetzung gibt.

l-Leucyl-*d*-glutaminsäure aus Gliadin.

Ein Gemisch von 500 g Gliadin und 2500 ccm 70-proz. Schwefelsäure wurde erst 16 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umschütteln und dann 3 Tage im Brutraum aufbewahrt. Vollständige Lösung war nicht eingetreten, was vielleicht auf die Beschaffenheit des nicht ganz reinen Gliadins zurückzuführen ist. Die Verarbeitung der schwefelsauren Lösung und die Trennung der hydrolytischen Produkte mit Phosphorwolframsäure geschah genau so, wie

[1]) Biochemische Ztschr. 4, 303 [1907].

beim Elastin. Zur Isolierung der Leucyl-glutaminsäure diente die Mutterlauge von der Phosphorwolframsäurefällung. Nachdem die überschüssige Phosphorwolframsäure mit Baryt und der überschüssige Baryt genau mit Schwefelsäure entfernt war, blieb beim Eindampfen der wäßrigen Lösung unter 10—15 mm Druck ein brauner Sirup, dessen Menge ungefähr 200 g betrug. Er war in Methylalkohol vollständig löslich. Auf Zusatz von Äthylalkohol fiel zuerst eine weiße, amorphe, dann eine braungefärbte sirupöse Masse aus, während ein Teil in der alkoholischen Lösung zurückblieb. Die Leucyl-glutaminsäure fand sich in allen drei Fraktionen, hauptsächlich aber in der mittleren. Für ihre Isolierung benutzten wir zunächst die geringe Löslichkeit des Silbersalzes. Es wurde deshalb das in Wasser gelöste Produkt mit Ammoniak neutralisiert und durch einen Überschuß von Silbernitrat gefällt. Der amorphe Niederschlag war anfangs weiß, färbte sich aber bald dunkel. Er wurde abgesaugt, wieder mit kaltem Wasser verrieben, abermals filtriert und diese Operation noch einige Male wiederholt, um die Mutterlauge möglichst vollständig zu entfernen. Der Niederschlag wurde dann in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat wieder unter vermindertem Druck verdampft. Da der hellgelbe Sirup keine Neigung zur Krystallisation zeigte, so wurde er wiederum in Wasser gelöst und die Lösung ungefähr mit $^1/_3$ Volumen Äthylalkohol versetzt. Beim fleißigen Reiben schied sich nun ein farbloses, amorphes Pulver ab. Es wurde abgesaugt, in wenig Wasser gelöst, mit Tierkohle aufgekocht und das Filtrat bis zur leichten Trübung mit Alkohol versetzt. Beim Einimpfen einiger Kryställchen von synthetischer *l*-Leucyl-*d*-glutaminsäure trat bald reichliche Krystallisation ein. Die Gesamtausbeute an rohem Dipeptid betrug 5.5 g. Zur Reinigung wurde es in heißem Wasser gelöst, Alkohol zugegeben und die Krystallisation durch Reiben befördert. Die Ausbeute an reinem Dipeptid erreichte 4.5 g, das sind ungefähr $2^1/_2$ % des durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren Teils der Spaltungsprodukte.

Für die Analyse wurde bei 105° im Vakuum getrocknet.

0.1413 g Sbst.: 0.2628 g CO_2, 0.1010 g H_2O. — 0.2028 g Sbst.: 15.30 ccm $^1/_{10}$-*n*. H_2SO_4 (Kjeldahl).

$C_{11}H_{20}N_2O_5$. Ber. C 50.74, H 7.75, N 10.77.
Gef. » 50.72, » 8.00, » 10.57.

0.2811 g Sbst. in *n*-Salzsäure gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 3.7002 g. d = 1.032. Drehung 0.80° nach rechts im 1-dm-Rohr bei Natriumlicht. Mithin $[\alpha]_D^{20} = +10.20°$. Diese Zahl stimmt genau überein mit dem Werte des synthetischen Produktes. Dasselbe gilt für den Schmelzpunkt, denn das Präparat schmolz in Übereinstimmung mit

der synthetischen Verbindung nicht scharf gegen 232° (korr.) unter Zersetzung. Auch in bezug auf Löslichkeit, Krystallform usw. haben wir keinen Unterschied bemerkt.

Endlich wurde noch von dem Präparate aus Gliadin die Hydrolyse durch 12-stündiges Kochen mit 25-proz. Schwefelsäure ausgeführt. Das Leucin wurde in freiem Zustand abgeschieden. Es zeigte $[\alpha]_D^{20} = + 14.5^0$ in 20-proz. Salzsäure, war somit *l*-Leucin. Für die Analyse diente das Kupfersalz.

0.1870 g Sbst.: 0.0451 g CuO.

$(C_6H_{12}NO_2)_2Cu$. Ber. Cu 19.60. Gef. Cu 19.27.

Die Ausbeute an Leucin war fast quantitativ. Die Glutaminsäure wurde aus der Mutterlauge als salzsaures Salz isoliert. Auch hier betrug die Ausbeute über 90 % der Theorie.

Über die anderen Spaltungsprodukte des Gliadins hoffen wir später berichten zu können.

Um einen gewissen Maßstab für den Verlauf der Hydrolyse der Proteine durch starke Säuren zu gewinnen, haben wir ähnliche Versuche mit einigen Polypeptiden angestellt, die wir hier anhangsweise beschreiben wollen. Sie betreffen das Verhalten von Diglycyl-glycin und Pentaglycyl-glycin gegen rauchende Salzsäure. Im Laufe einiger Tage wurden beide gespalten und gaben große Mengen von Glykokoll und Glycyl-glycin. Ob aus dem Hexapeptid vorübergehend Tripeptid gebildet wird, bedarf noch der näheren Untersuchung.

1. Hydrolyse des Diglycyl-glycins.

Eine Lösung von 1.75 g Diglycyl-glycin in 16 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 wurde 2½ Tage bei 25° aufbewahrt und dann im Vakuumexsiccator über Kalk und Schwefelsäure bis zum Sirup eingedunstet. Zur Isolierung des entstandenen Dipeptids diente die geringe Löslichkeit des Hydrochlorids in starker Salzsäure. Der Sirup wurde deshalb in wenig konzentrierter Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit noch bei 0° mit gasförmiger Salzsäure gesättigt, in einer Eiskochsalzmischung einige Stunden abgekühlt und das als dicker Krystallbrei abgeschiedene Hydrochlorid abgesaugt. Das mit sehr wenig eiskalter Salzsäure gewaschene Produkt wurde zur Reinigung in wenig warmer Salzsäure gelöst und durch starkes Abkühlen, sowie Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff wieder krystallisiert. Das Präparat zeigte nicht allein die äußeren Eigenschaften des salzsauren Glycyl-glycins, sondern besaß auch den entsprechenden Chlorgehalt:

0.2084 g Sbst. brauchten 12.5 ccm $^1/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_4H_9N_2O_3Cl$. Ber. Cl 21.05. Gef. Cl 21.26.

Die Menge des reinen Salzes betrug 1.35 g oder 86 % der Theorie.

Das Filtrat vom salzsauren Glycyl-glycin wurde zum Nachweis des Glykokolls erst im Vakuum verdampft, dann in der üblichen Weise mit Alkohol und Salzsäure verestert und das Glykokollester-chlorhydrat krystallisiert. Seine Menge betrug 0.95 g oder 67 % der Theorie. Das Präparat zeigte den Schmelzpunkt und die anderen Eigenschaften des Glykokollester-chlorhydrats.

2. Hydrolyse des Pentaglycyl-glycins.

Als eine Lösung von 2 g des Hexapeptids in 7 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1.19 bei 16° aufbewahrt wurde, begann nach ungefähr 12 Stunden die Abscheidung eines krystallisierten Salzes. Eine Probe desselben wurde nach ungefähr 24 Stunden analysiert und hatte einen Chlorgehalt von 17.6 %, der in der Mitte zwischen dem Chlorgehalt des salzsauren Glycyl-glycins (21.05 %) und des salzsauren Diglycyl-glycins (15.72 %) liegt. Nach 4 Tagen wurde die Operation unterbrochen. Zur Isolierung von Glykokoll und Glycyl-glycin diente hier ein anderes Verfahren. Zunächst wurde mit Wasser verdünnt, der größte Teil der Salzsäure mit Kupferoxydul weggenommen, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entkupfert, unter sehr geringem Druck zum Sirup verdampft und der Rückstand in der üblichen Weise mit Alkohol und Salzsäure verestert. Die Ester wurden in alkoholischer Lösung durch Natriumäthylat in Freiheit gesetzt, der Glykokollester durch Destillation abgetrennt und der Glycyl-glycinester in Glycinanhydrid verwandelt. Die Ausbeute an Glycinanhydrid betrug trotz einiger Verluste 0.85 g.

---

504. Ed. Laubé: Über neue Anthrachinonderivate.

[2. Mitteilung.]

(Eingegangen am 2. August 1907.)

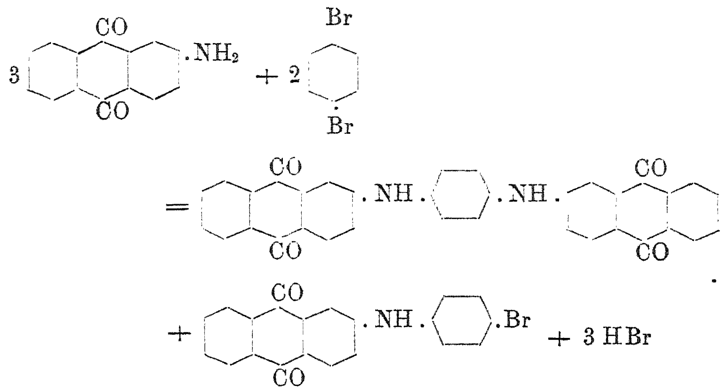
1. Einwirkung von *p*-Dibrombenzol auf Amido-anthrachinone[1]).

In einer größeren Anzahl von Patentschriften wurden die Kondensationen von primären Aminen der aromatischen und aliphatischen Reihe mit den Nitro-, Halogen- und Oxyanthrachinonen beschrieben. Als ich vorliegende Arbeit begann, war hingegen nichts bekannt über die Kondensation von Halogenbenzolderivaten mit den Amidoanthrachinonen. Umstände halber konnte ich die Arbeit nicht früher beendigen. Unterdessen ist den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cie. auf dieses Verfahren das Patent[2]) erteilt worden. Da ich die

[1]) Von den Farbenfabriken als Zusatz zum D. R. P. 175069 angemeldet.

[2]) Das französische Patent 362140 vom 3. Jan. 1906 war schon eingereicht, nur hatte ich bei Beginn der Arbeit davon keine Kenntnis, 1. April 1906.

Reaktion mit dem *p*-Dibrombenzol studierte und unter etwas anderen Bedingungen arbeitete, so nahm ich die Arbeit in diesem Semester wieder auf, um sie zu beendigen. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



Experimentelles.

1-*p*-Bromanilido-anthrachinon, 1-Anthrachinonyl-*p*-bromanilin.

10 g 1-Amidoanthrachinon, 10 g *p*-Dibrombenzol, 5 g Kaliumcarbonat, 150 ccm Nitrobenzol und etwas Kupferpulver werden 12 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Kaliumcarbonat und das Kupferpulver können mit gleich guter Ausbeute durch Kupferacetat in der theoretischen Menge ersetzt werden. Die anfänglich rote Lösung wird nach und nach schön dunkelviolett. Nachdem die Reaktion zu Ende ist, filtriert man noch heiß durch ein Faltenfilter vom ausgeschiedenen Kupferbromür ab und konzentriert die Lösung auf die Hälfte. Über Nacht scheiden sich dann dunkelviolette Krystalle ab, die abfiltriert werden. Es ist in der Hauptmenge das Kondensationsprodukt von 1 Mol. *p*-Dibrombenzol und 2 Mol. Amidoanthrachinon. Das Filtrat wird hierauf mit der 3-fachen Menge Alkohol verdünnt, der rotviolette Niederschlag an der Pumpe abfiltriert und mit kaltem Alkohol gewaschen. Die Alkohol-Nitrobenzol-Lösung kann nach dem Abdestillieren des Alkohols zu einer neuen Operation verwendet werden, da sie das nicht in Reaktion getretene Amidoanthrachinon und Dibrombenzol enthält. Das mit Alkohol gefällte Reaktionsprodukt wird hierauf mit Alkohol extrahiert, bis nichts mehr in Lösung geht.

Das so gewonnene Bromanilidoanthrachinon wird durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Schmp. 308°.

0.4576 g Sbst.: 0.2314 g AgBr.

$C_{20}H_{12}O_2NBr$. Ber. Br 21.16. Gef. Br 21.52.

Das *p*-Bromanilidoanthrachinon ist löslich in Alkohol mit roter Farbe mit violettem Stich. Sehr leicht löslich in Chloroform und Nitrobenzol. Dunkelrotes Pulver, welches sich in konzentrierter Schwefelsäure grün löst, dann schmutzig oliv wird, beim Erwärmen braun. Setzt man der schwefelsauren Lösung einen Tropfen Bichromat hinzu, so wird sie scharlachrot. In konzentrierter Salzsäure ganz unlöslich. In Eisessig wenig löslich, rotviolett, in Pyridin sehr leicht löslich, violettrot.

1-Dianthrachinonyl-*p*-phenylendiamin oder *p*-Phenylen-1-bis-aminoanthrachinon.

Nach der Theorie kann nun noch ein zweites Molekül Amidoanthrachinon mit dem Bromanilidoanthrachinon in Reaktion treten. In der Tat erhält man unter obigen Verhältnissen ein Gemisch ungefähr gleicher Teile beider Verbindungen. Der aus dem Nitrobenzol auskrystallisierende Körper und ebenso der Rückstand von der Alkoholextraktion zeigen nach einmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform oder Nitrobenzol nur noch einen Gehalt von 7 % Brom (Bromanilidoanthrachinon 21.5 % Brom). Rohausbeute aus 10 g Amidoanthrachinon 6 g. Die letzten Reste Brom lassen sich aber nur durch eine umständliche und zeitraubende fraktionierte Krystallisation entfernen, wodurch es nicht möglich war, genauere Analysenzahlen zu erhalten. Aus Chloroform als schwarzviolettes Pulver mit violettem, metallglänzendem Strich auf Porzellan. In Chloroform, Nitrobenzol, Anilin mit dunkelvioletter Farbe löslich. In konzentrierter Schwefelsäure schmutzig oliv, beim Erwärmen braun. Schmelzpunkt über 320°.

0.1657 g Sbst.: 0.4757 g CO_2, 0.0553 g H_2O.

$C_{34}H_{20}O_4N_2$. Ber. C 78.46, H 3.85.

Gef. » 78.30, » 3.74.

2-*p*-Bromanilido-anthrachinon oder 2-Anthrachinonyl-*p*-Bromanilin.

Analog dem Vorhergehenden aus 10 g 2-Amidoanthrachinon. Nach fraktionierter Krystallisation aus Alkohol Schmp. 242°. Kugelige, scharlachrote Krystalle. Ziemlich leicht löslich in allen organischen Solventien mit roter Farbe. Sehr leicht löslich in Chloroform, Pyridin, Nitrobenzol. In konzentrierter Schwefelsäure kornblumenblau, beim Verdünnen in roten Flocken ausfallend.

0.1330 g Sbst.: 0.3097 g CO_2, 0.0380 g H_2O.

$C_{20}H_{12}O_2NBr$. Ber. C 63.49, H 3.18.

Gef. » 63.51, » 3.20.

0.1930 g Sbst.: 0.0996 g AgBr.
Ber. Br 21.16. Gef. Br 21.30.

2-Dianthrachinonyl-*p*-phenylendiamin oder *p*-Phenylen-2-bis-aminoanthrachinon.

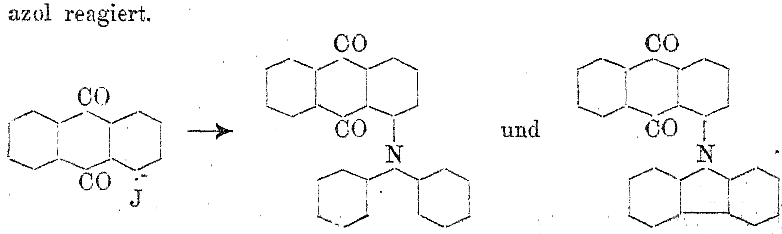
Entsteht neben dem *p*-Brom-2-anilidoanthrachinon, von welchem es getrennt wird durch erschöpfende Extraktion mit Alkohol, dann Benzol. Dunkelbraunes Pulver, ganz unlöslich in Alkohol, Benzol, Toluol, leicht hingegen in Pyridin, Chloroform und Nitrobenzol mit dunkelroter Farbe. In konzentrierter Schwefelsäure grünlichblau. Schmelzpunkt bei 300°. Durch Auflösen in Pyridin und Fällen mit Alkohol gereinigt. Hält wie das Homologe geringe Mengen einer bromhaltigen Verbindung zurück.

0.1761 g Sbst.: 0.5048 g CO_2, 0.0581 g H_2O.
$C_{34}H_{20}O_4N_2$. Ber. C 78.46, H 3.85.
Gef. » 78.18, » 3.70.

2. Kondensation mit sekundären aromatischen Aminen.
(Gemeinsam mit J. Hermann.)

Die Kondensation negativ substituierter Anthrachinonderivate mit primären Aminen der aromatischen, mit primären und sekundären Aminen der aliphatischen Reihe ist bereits in einer größeren Anzahl von Patentschriften beschrieben worden. Hingegen scheinen die sekundären aromatischen Amine, wie Diphenylamin, Carbazol, Piperidin usw. nicht in gleicher Weise zu reagieren, wenigstens ist bis jetzt über eine derartige Reaktion nichts bekannt geworden.

Graebe und Aders haben nun gefunden, daß die Desoxyanthrachinone leichter reagieren, als die nicht reduzierten Anthrachinonderivate. Ich versuchte das Desoxy-1-chlor-2-oxyanthrachinon mit Diphenylamin zu kondensieren. In der Tat erhält man ein in Alkohol ganz unlösliches, in Benzol mit roter Farbe lösliches, dunkel carminrotes Kondensationsprodukt, dessen Analysen auf ein verschieden reduziertes Produkt hindeuten. Ausbeute nur 5—10 %. Die schlechten Ausbeuten kommen daher, daß bei der Reduktion die Chlorgruppe abgespalten wird. Es wurde nun gefunden, daß das 1-Jodanthrachinon besser mit Diphenylamin und besonders mit Carbazol reagiert.



Experimentelles.

1-Jod-anthrachinon[1]).

20 g Amidoanthrachinon wurden in 80 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und hierauf nach und nach 6 g Natriumnitrit hinzugesetzt. Gleichzeitig wurde die Lösung mit Hilfe einer Turbine energisch umgerührt. Nach 2 Stunden wurde die Lösung unter Kühlung mit 1 l Wasser versetzt und eine Stunde turbiniert. Hierauf wurde filtriert und zum Filtrat 20 g Jodkalium gesetzt. Nach 3-stündigem Stehen wurde auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Zusatz einiger Kubikzentimeter Bisulfitlösung filtriert und auf dem Wasserbade getrocknet. Rohausbeute 27 g. Reines Produkt vom Schmp. 177° 20 g = 70 %. Aus Eisessig umkrystallisiert.

0.2340 g Sbst.: 0.1642 g AgJ.

$C_{14}H_7O_2J$. Ber. J 38.02. Gef. J 37.90.

N-Anthrachinonyl-carbazol oder 1-Diphenylenamido-anthrachinon.

5 g Jodanthrachinon, 5 g Carbazol, 50 ccm Nitrobenzol und 3 g Kupferacetat werden zum Sieden erhitzt. Die gelbbraune Lösung wird nach einer halben Stunde dunkelrot, und es scheidet sich Kupferjodür ab. Um die Reaktion zu vollenden, erhitzt man noch 8 Stunden, destilliert das Nitrobenzol mit Dampf ab und löst den getrockneten Rückstand in 150 ccm Benzol auf. 0.2—0.5 g. Verunreinigungen bleiben ungelöst und werden abfiltriert. Konzentriert man die Lösung auf 100 ccm, so scheidet sich das Reaktionsprodukt über Nacht in kugeligen Krystallaggregaten ab, die beim Zerreiben schön ziegelrot werden. 3 g Ausbeute. Zur Analyse krystallisiert man das Produkt noch mehrmals aus Benzol um und erhält so schöne, rubinrote Krystalle. Schmp. 252—254°.

0.1693 g Sbst.: 0.5208 g CO_2, 0.0634 g H_2O. — 0.3470 g Sbst.: 12.1 ccm N (20°, 720 mm).

$C_{26}H_{15}NO_2$. Ber. C 83.65, H 4.02, N 3.75.
Gef. » 83.89, » 4.20, » 3.85.

Löslich in kochendem Alkohol, sehr leicht löslich in Eisessig, Benzol, Nitrobenzol, Anilin mit roter Farbe. Unlöslich Ligroin. In konzentrierter Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe, die nach und nach olivgrün wird, beim Erwärmen braun. Mit Zink und Eisessig reduziert, liefert es eine gelbrote Lösung mit grüner Fluorescenz.

---

[1]) 1-Jod-2-methyl-anthrachinon: R. Scholl, diese Berichte **40**, 1696 [1907].

1-Diphenylamino-anthrachinon.

0.5 g 1-Jodanthrachinon, 10 g Diphenylamin und 3 g Kupferacetat werden 8 Stunden im Ölbad auf 250° erhitzt. Nach kurzer Zeit wird die gelbrote Lösung tief carminrot gefärbt. Die erkaltete Schmelze zieht man mit kochendem Alkohol aus, bis sich nichts mehr löst. Derselbe ist dann tief carminrot gefärbt und scheidet beim Abkühlen ein schwarzrotes, nicht krystallisierendes Harz ab. Auch bei mehrmaligem Umkrystallisieren bleibt dasselbe schmierig. Es ist zum Teil löslich in Eisessig mit roter Farbe. Die in Alkohol und Eisessig schwer oder nichtlöslichen Teile werden gesammelt, in Benzol gelöst, vom Kupferjodür abfiltriert und mit Petroläther gefällt. Ausbeute ca 1 g. Für die Analyse wurde die Fällung noch einigemal ausgeführt. Man erhält so ein schwarzrotes Pulver mit rotem Strich auf Porzellan, das folgende Analyse ergab:

0.1773 g Sbst.: 6.1 ccm N (24°, 726 mm).

$C_{26}H_{17}O_2N$. Ber. N 3.73. Gef. N 3.78.

Die Reaktion verläuft aber mit dem Diphenylamin bedeutend schlechter als mit dem Carbazol und unter Bildung von Nebenprodukten. So konnte aus der Schmelze Anthrachinon isoliert werden, das durch Schmelzpunkt und Analyse identifiziert wurde. Das 1-Diphenylamino-anthrachinon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure olivgrün, mit Borsäure erhitzt wird die Lösung braun. Es ist sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Pyridin mit roter Farbe. Unlöslich in Alkohol und sehr schwer löslich in Eisessig.

Für die freundliche Überlassung von Präparaten danke ich den Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. auch an dieser Stelle.

Genf, Universitätslaboratorium. Abteilung für Organische Chemie, Prof. Pictet, 6. Juli 1907.

505. W. Meigen: Berichtigung betreffs Methylfurfur-*anti*-aldoxim.

(Eingegangen am 5. August 1907.)

In Gemeinschaft mit Fromherz habe ich kürzlich einige Beobachtungen über die Oxime des Methylfurols mitgeteilt [1]). In Übereinstimmung mit dem von Goldschmidt und Zanoli [2]) beim Furol gefundenen Verhalten nahmen wir an, daß die bei der Behandlung des Methylfurols mit Hydroxylamin bei Gegenwart von überschüssigem

[1]) Diese Berichte **40**, 403 [1907]. [2]) Diese Berichte **25**, 2573 [1892].

Alkali zuerst entstehende Verbindung vom Schmp. 51—52° ein Gemisch aus der *syn*- und *anti*-Form des Oxims sei. Nach Versuchen, die inzwischen von Hrn. Gundlach im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden sind, ist dies jedoch nicht richtig, der Körper ist vielmehr reines Methylfurfur-*anti*-aldoxim. Mischt man ihn mit der bei 112° schmelzenden *syn*-Form des Oxims, so sinkt der Schmelzpunkt auf 38°. Auch beim Furol selbst erhielt Hr. Gundlach nach der gleichen Vorschrift sofort reines Furfur-*anti*-aldoxim vom Schmp. 74°. Damit ist aber jeder Grund weggefallen, die bei 51—52° schmelzende Verbindung als ein Gemisch anzusehen.

Freiburg i. Bd., Chem. Univ.-Labor. (Abt. d. phil. Fak.).

---

506. A. Michaelis und Konrad Schenk: Über ein neues Verfahren zur Darstellung von aromatischen 3-Hydroxyl-5-pyrazolonen oder Pyrazolidonen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]
(Eingegangen am 5. August 1907.)

Das 1-Phenyl-3-hydroxyl-5-pyrazolon oder 1-Phenyl-3.5-pyrazolidon wurde von A. Michaelis und R. Burmeister[1]) durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chlormalonsäureester erhalten. Diese Reaktion gibt in der später von A. Michaelis und H. Röhmer[2]) angegebenen Ausführung zwar eine gute Ausbeute, ist aber immerhin kompliziert, da bei derselben 1 Mol. Phenylhydrazin in Benzol und Stickstoff übergeführt wird, und ist nicht anwendbar, wenn es sich um Derivate handelt, die in 4-Stellung substituiert sind. Wir haben nun gefunden, daß sich diese Verbindung, ihre Derivate und Homologen bequem nach einem, der Methode von Michaelis-Mayer[3]) zur Darstellung von 3-Pyrazolonen ähnlichem Verfahren erhalten lassen, indem man Malonsäure oder alkylierte Malonsäuren, Acetylphenylhydrazin und Phosphortrichlorid auf einander einwirken läßt, wobei Wasser und Essigsäure austreten, die durch das Phosphortrichlorid weiter verändert werden:

$$CH_2<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + C_6H_5.NH.NH.CO.CH_3$$

$$= \begin{matrix}N.N(C_6H_5).CO\\HO.\ddot{C}\text{———}CH_2\end{matrix} + H_2O + CH_3.CO.OH.$$

---

1) Diese Berichte **25**, 1502 [1892]. 2) Diese Berichte **31**, 3003 [1898].
3) Ann. d. Chem. **338**, 273.

Zur Ausführung der Reaktion wurden 21 g Malonsäure und 30 g Acetyl-phenylhydrazin mit 28 g Phosphortrichlorid versetzt und das Gemisch am Rückflußkühler auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erhitzt. Das heiße Reaktionsprodukt wurde dann mit Wasser ausgezogen und aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält das 1-Phenyl-3-hydroxyl-5-pyrazolon so in hellgelben Blättchen vom Schmp. 192°. 100 g Phenylhydrazin liefern 92.5 g des Pyrazolons, während man nach der früheren Methode nur 35.9 g gewinnt.

Ganz entsprechend kann man auch das nach der früheren Methode nicht darstellbare 1-Phenyl-3-hydroxyl-4.4-dimethyl-5-pyrazolon:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; N.N(C_6H_5).CO \\ HO.\ddot{C}\text{————}\dot{C}(CH_3)_2 \end{array}$$

erhalten, indem man 10 g Dimethyl-malonsäure, 12 g Acetyl-phenylhydrazin und 13 g Phosphortrichlorid auf dem Wasserbade erhitzt. Durch Umkrystallisieren des mit Wasser ausgezogenen Rückstandes aus Alkohol gewinnt man die reine Verbindung.

0.3001 g Sbst.: 0.7111 g CO_2, 0.1646 g H_2O. — 0.0696 g Sbst.: 8.25 ccm N (21°, 762 mm).

$C_{11}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 64.65, H 5.92, N 13.75.
Gef. » 64.64, » 6.14, » 13.78.

Das 1-Phenyl-3-hydroxyl-4.4-dimethyl-5-pyrazolon bildet weiße, derbe Krystalle, schmilzt bei 176° und ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und in wäßrigen Alkalien. Es verhält sich ganz wie ein 3-Pyrazolon, dem es seiner Konstitution nach entspricht.

Auch im Phenyl substituierte Hydroxylpyrazolone lassen sich nach dieser Methode leicht gewinnen. 10 g Acetyl-*p*-bromphenylhydrazin, 5 g Malonsäure und 11 g Phosphortrichlorid (1½ Mol.) lieferten in guter Ausbeute das 1-*p*-Bromphenyl-3-hydroxyl-5-pyrazolon:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; N.N(C_6H_4Br).CO \\ HO.\ddot{C}\text{————}CH_2 \end{array}.$$

Dasselbe bildet weiße Blättchen, schmilzt bei 217° und gibt mit Benzaldehyd leicht ein rotes Kondensationsprodukt. Ebenso läßt sich auch ein *m*-Nitrophenyl-3-hydroxyl-5-pyrazolon darstellen, so daß diese Methode ganz allgemein zur Darstellung aromatischer Hydroxylpyrazolone oder Pyrazolidone anwendbar ist. Wir sind mit der weiteren Untersuchung dieser Verbindungsreihe beschäftigt.

---

507. C. Liebermann und S. Lindenbaum: Über Xanthophansäure. (II. Abhandlung[1]).)

(Eingegangen am 7. August 1907.)

Die Aufklärung der Xantho- und Glaukophansäure, welche der eine von uns in der I. Abhandlung begonnen hat, schreitet nur langsam voran. Wir sind jetzt hauptsächlich bestrebt gewesen, aus dem Vorhandenen weitere Schlüsse zu ziehen und dann namentlich die Formeln der schönen Verbindungen genauer festzulegen, welche aus der Einwirkung des Magnesiummethylats $Mg(OCH_3)_2$ auf die Xanthophansäuren (und auf die Glaukophansäuren, hierüber siehe die folgende Abhandlung) hervorgehen. Diese letzteren Verbindungen, welche wir auch noch fernerhin als die Magnesiummethylat-Umwandlungsprodukte (kurz »Umwandlungsprodukt«) der betreffenden Säure bezeichnen wollen, sind in der ersten Abhandlung zwar schon analytisch festgestellt worden; eine definitive Formel für sie ist aber wohlweislich nicht aufgestellt worden, obwohl die Versuchung dazu nahe lag, namentlich wegen des in der ersten Abhandlung auch beschriebenen, aus dem Magnesiummethylat-Umwandlungsprodukt der Xanthophansäure erhaltenen Bromphenylhydrazons, für welches die Formel $C_{16}H_{15}BrN_2O_4$ analytisch ermittelt worden war. Es zeigt sich jetzt, daß diese Zurückhaltung völlig berechtigt war, denn dieses Hydrazon gehört, wie wir jetzt zeigen können, selbst wenn es nicht wie früher in der Wärme, sondern, wie wir es jetzt gelernt haben, ganz in der Kälte aus dem Magnesiummethylat-Umwandlungsprodukt (der Xanthophansäure) dargestellt ist, nicht mehr diesem, sondern einem weiteren Spaltungsprodukt desselben an. Diese komplizierten Verbindungen, wie Xanthophansäure, Glaukophansäure und »Umwandlungsprodukte« werden also durch Bromphenylhydrazin — und ebenso durch andere Hydrazine — weiter gespalten.

Nachdem in der ersten Abhandlung das Resacetophenon,

$$C_6H_3(OH)_2.CO.CH_3\ (1:2:4)\ (CO.CH_3 \text{ in } 1),$$

als die entferntere Grundlage der Xantho- und Glaukophansäuren erkannt war, ergibt sich für die dort beschriebene »Endsäure« $C_9H_8O_5$, welche beim Erhitzen das Resacetophenon liefert, die Konstitution als Resacetophenoncarbonsäure, welche höchstwahrscheinlich die nähere Konstitution $C_6H_4(OH)_2(CO.CH_3).CO_2H$ (1:2:4:5) (CO_2H in 1) besitzen dürfte. Die dem obigen Bromphenylhydrazon zugrunde liegende Verbindung $C_{10}H_{10}O_5$ konnte demnach möglicherweise ein Methylester

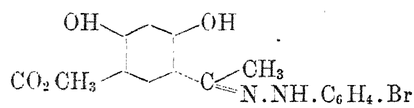
[1]) Erste Abhandlung: C. Liebermann, diese Berichte 39, 2071 [1906].

der Endsäure und dieser auch vielleicht gleichzeitig unser »$Mg(OCH_3)_2$-Umwandlungsprodukt« der Xanthophansäure sein. Wir stellten daher zunächst den Methylester der Endsäure, und zwar, da die Säure sich nicht direkt verestern läßt, über deren Silbersalz dar. Der (Endsäure)-Resacetophenoncarbonsäure-methylester ist eine bei 124° schmelzende Verbindung. Auf keinen Fall ist sie daher unser Magnesiummethylat-Umwandlungsprodukt, welches ja bei 162° (s. experimenteller Teil) schmilzt und sehr schwer löslich ist und gänzlich andere Eigenschaften besitzt. Dieser Ester gibt ebenfalls Hydrazone und auch ein Bromphenylhydrazon, welches dem obigen Bromphenylhydrazon sehr ähnlich ist. Zu einer Vollanalyse und einer sicheren Identifizierung des letzteren reichte aber unser Material nicht aus, und da der experimentelle Weg bis zu diesem Derivat sehr lang und unausgiebig ist, so versuchten wir auf dem umgekehrten Wege zur Erkenntnis der Konstitution des obigen Bromphenylhydrazons $C_{16}H_{15}BrN_2O_4$ zu gelangen, nämlich durch Spaltung des letzteren.

Um das »Umwandlungsprodukt« der Xanthophansäuren möglichst nicht zu verändern, nahmen wir die Behandlung mit Bromphenylhydrazin diesmal bei gewöhnlicher Temperatur vor. Man erreicht die Hydrazonierung durch ca. 20-stündiges Schütteln des »Umwandlungsproduktes« mit Bromphenylhydrazin und Methylalkohol im verschlossenen Gefäß. Es entstand hierbei das gleiche Hydrazon wie früher, wie die Eigenschaften und Analysen des gebildeten Bromphenylhydrazons ergaben und zwar dasselbe von dem Umwandlungsprodukt jeder der Xanthophansäuren aus. Auch so ist die Ausbeute an dem Hydrazon nicht besser, als wie dies früher schon auffällig bemerkt worden war; sie beträgt nie mehr als etwa dem halben Gewicht des angewandten »Umwandlungsprodukts« entspricht, auch wenn man das Bromphenylhydrazin in großem Überschuß anwendet.

Die Spaltung des Bromphenylhydrazons $C_{16}H_{15}O_4N_2Br$ erreichten wir, indem wir es in zugeschmolzenen Röhren mit salzsäuregesättigtem Eisessig im Glycerinbad auf 125—130° erhitzten, bis alles in Lösung gegangen war, welch letztere allerdings, offenbar von Zersetzungsprodukten des Bromphenylhydrazins, dunkelbraun erschien. Sie ließ sich aber doch leicht aufarbeiten; dabei wurden zwei stickstoff- und bromfreie Spaltungsprodukte erhalten, welche mit einander in nahem Zusammenhang stehen: Das eine schmilzt bei 121—123° und ist zwar in Alkali, nicht aber in Bicarbonat löslich, das andere schmilzt bei 256° und löst sich in Bicarbonat. Die leichter lösliche Verbindung hat die geforderte Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_5$ und ist das dem Bromphenylhydrazon zugrunde liegende Keton; das zweite hat die Zusammensetzung $C_9H_8O_5$ und ist mit der »Endsäure« iden-

tisch, wie u. a. auch durch ihre Spaltung in Resacetophenon und Kohlensäure nachgewiesen wurde. Daß die erstere tatsächlich nichts weiter als Resacetophenoncarbonsäuremethylester ist, geht zum Teil schon aus der Analyse und dem Schmelzpunkt hervor. Direkt bewiesen wurde es durch Verseifen der Substanz mit 10-proz. Natronlauge, wobei Resacetophenoncarbonsäure, identisch mit dem zweiten Spaltungsprodukt, erhalten wurde. Aus dieser leichten Verseifung läßt sich weiter folgern, daß die erstere Verbindung der Carbonsäuremethylester ist, und daß es sich nicht um einen Phenoläther handelt. Hierdurch ist für das Bromphenylhydrazon, abgesehen von der Stellung der Carboxylgruppe, die Formel



aufs bestimmteste nachgewiesen, und daß es nicht dem »Umwandlungsprodukt«, sondern einem Spaltstück desselben angehört. Ferner ist hierdurch noch ein etwas größeres Spaltungsstück des »Umwandlungsprodukts« als bisher seiner Konstitution nach erkannt.

Ähnliche Neuspaltungen treten auch auf, wenn man das »Umwandlungsprodukt« der Xanthophansäure der Einwirkung von Hydrazin unterwirft. Man erhält dabei eine schöne, weiße Verbindung, welche die Eigentümlichkeit besitzt, bei 137° zu schmelzen, um gleich darauf wieder zu erstarren und sich dann erst wieder bei ca. 200° zu verflüssigen. Hierbei findet wohl ein neuer Ringschluß statt, der in ähnlichem Sinne freiwillig zu verlaufen scheint, indem die weiße Verbindung beim Aufbewahren allmählich gelb wird. Bemerkenswerterweise sind auch hier die Hydrazine aus den »Umwandlungsprodukten« beider Xanthophansäuren durchaus identisch. Da diese Verbindung sich aber durch Kochen mit rauchender Salzsäure nicht aufspalten läßt, so besitzt sie im Augenblick ein geringeres Interesse und soll ausführlicher erst nach noch gründlicherer Untersuchung abgehandelt werden.

Durch die neue und sichergestellte Erkenntnis, daß das dem Bromphenylhydrazon zugrunde liegende Stück $C_{10}H_{10}O_5$ nicht das »Umwandlungsprodukt« der Xanthophansäure ist, ist die Formel für letzteres neu zu suchen. Mit Analysen ist hier wenig zu erreichen, weil die Formeln sehr hohe Multipla von nahezu C_2H_2O sind, bei denen dann auch Varianten um einzelne Kohlen-, Wasser- oder Sauerstoffatome nicht mehr viel ausmachen; die Molekulargewichtsbestimmungen sind hier aber, wegen der Schwerlöslichkeit, zu ungenau und zu schwankend, um zur Ableitung der Molekularformel zu dienen,

für die sie höchstens zur Bestätigung herangezogen werden können. Aber noch von einer anderen Seite war es uns inzwischen klar geworden, daß, falls für die Äthyl- und Methylxanthophansäure die angenommenen Formeln $C_{18}H_{20}O_8$ und $C_{16}H_{16}O_8$ gültig bleiben, das »Umwandlungsprodukt« keineswegs $C_{10}H_{10}O_5$ sein kann, sondern eine beträchtlich höhere Formel haben muß. Dies folgt nämlich aus der Ausbeute von 80—85 %, in der man das »Umwandlungsprodukt« aus den Xanthophansäuren völlig rein und umkrystallisiert erhält. In einem in Hinblick hierauf genau durchgeführten Versuche ergaben 2 g Methylxanthophansäure sogar 1.73 g = 86.5 % »Umwandlungsprodukt«, während $C_{16}H_{16}O_8$ nur 63 % eines Spaltstücks $C_{10}H_{10}O_5$ liefern könnte. Eine höhere Formel des »Umwandlungsprodukts« würde auch die mangelhafte Ausbeute an Bromphenylhydrazon erklären, auf die schon weiter oben hingewiesen ist.

Mit der Erkenntnis, daß das aus beiden »Umwandlungsprodukten« entstehende Bromphenylhydrazon nicht dem »Umwandlungsprodukt«, sondern einem Spaltstück desselben angehört, entfällt nun auch eine der Stützen für die frühere Annahme der »kaum mehr zweifelhaften« (loc. cit., S. 2080) Identität der »Umwandlungsprodukte« der Äthyl- und Methylxanthophansäure. Auch bei unserer weiteren dauernden Beschäftigung mit diesen beiden sehr schön krystallisierten Substanzen konnten wir keinen Unterschied zwischen denselben wahrnehmen als etwa eine etwas leichtere Löslichkeit des »Umwandlungsprodukts« der Äthylxanthophansäure in heißem Benzol. Dagegen gelang es uns jetzt, von den beiden »Umwandlungsprodukten« je eine Verbindung mittels Bromwasserstoff zu erzielen, die trotz gleichfalls höchst ähnlicher Eigenschaften einen Unterschied im Schmelzpunkt und in der Zusammensetzung zeigten. Diese Verbindungen erhält man durch Einleiten von trocknem Bromwasserstoff in eine Lösung des betreffenden »Umwandlungsprodukts« in heißem Benzol in citronengelben Nädelchen, welche für das »Umwandlungsprodukt« der Äthylxanthophansäure bei 208° (unter Zersetzung) schmelzen und die Zusammensetzung $C_{17}H_{17}BrO_7$ besitzen, für das »Umwandlungsprodukt« der Methylxanthophansäure bei 188° schmelzen und $C_{16}H_{15}BrO_7$ zusammengesetzt sind. Beide Verbindungen spalten beim Schütteln mit Methylalkohol oder Aceton ihr gesamtes Brom ab und liefern quantitativ die betreffende Ausgangssubstanz zurück, für welche jetzt die Zahlen resp. $C_{17}H_{18}O_8$ und $C_{16}H_{16}O_8$ gefunden wurden. Bromwasserstoff wirkt also auf die »Umwandlungsprodukte« so, daß sie ein Hydroxyl durch Brom austauschen, welches letztere sehr leicht beweglich ist, und, durch Hydroxyl zurückersetzt, wieder zum Ausgangsprodukt führt. Man könnte auch annehmen, daß die Bromwasserstoff-

säure den »Umwandlungsprodukten« ein Mol. Wasser entzieht und ein Mol. Bromwasserstoff salzartig anlagert.

Durch die Analyse dieser Bromide kommt jetzt nicht allein die Verschiedenheit der »Umwandlungsprodukte«, sondern auch ihre wahre Formel zutage und zwar in recht überraschender Weise. Denn das »Umwandlungsprodukt« der Methylxanthophansäure erhält jetzt dieselbe Zusammensetzung wie diese selbst; das »Umwandlungsprodukt« der Äthylxanthophansäure die lediglich um ein CH_2 verminderte Formel der Äthylxanthophenonsäure. Diese CH_2-Differenz rührt daher, daß das eine der beiden Äthyle der Äthylxanthophansäure in irgend einer Form ausgetreten und aus dem Magnesiummethylat ein Methyl in die Verbindung eingetreten ist.

Ganz ähnliche Verbindungen erhält man beim Einleiten von Chloroder Jodwasserstoffgas in die Benzollösungen der »Umwandlungsprodukte«.

Die »Umwandlungsprodukte« wären also, abgesehen von dem einen Äthylaustausch im Fall der Äthylxanthophansäure, reine Umlagerungsprodukte der Xanthophansäuren. Als möglich ist dieser interessante Befund übrigens bereits in der 1. Abhandlung (loc. cit., S. 2080) vorgesehen, mit den Worten: »Bemerkenswert ist die fast gleiche prozentische Zusammensetzung und der gleiche Methylgehalt (des »Umwandlungsprodukts«) mit Methylxanthophansäure, welche fast den Eindruck einer Isomerie oder einer Spaltung in gleiche Hälften erweckt.« Auch die im allgemeinen recht ähnlich ermittelten Molekulargewichtszahlen wären hier hervorzuheben.

Das Vorstehende zeigt, wie kritisch man die scheinbar direkten Abkömmlinge der Xanthophansäuren betrachten muß. Dies ist auch schon gelegentlich eines Semicarbazids in der ersten Abhandlung (loc. cit., S. 2086) gezeigt worden. Wir haben dies auch wieder gelegentlich der Einwirkung des Hydrazins auf Äthylxanthophansäure zu beobachten Gelegenheit gehabt, welche wir als Gegenversuche zu der gleichen Einwirkung auf das »Umwandlungsprodukt« (s. o.) vornahmen. Obwohl wir jetzt zur Vermeidung der Alkalinität nicht freies Hydrazin, sondern dessen Sulfat in Verbindung mit Natriumacetat anwandten, erhielten wir auch hier nicht mehr ein direktes Xanthophansäurederivat, sondern eine bei 193° schmelzende Verbindung $C_{12}H_{12}N_2O_4$, welche ein Äthylester ist, der sich durch Kochen mit Jodwasserstoff, Erhitzen mit rauchender Salzsäure oder Kochen mit 10-proz. Natronlauge in eine Carbonsäure $C_{10}H_8N_2O_4$ verwandelt, deren Äthylester die Verbindung $C_{12}H_{12}N_2O_4$ ist. Es handelt sich also auch hier wieder um Verbindungen, die Spaltungsprodukte darstellen, welche mit dem Resacetophenoncarbonsäureester eng zusammen-

hängen. Sie sind nicht wie das Bromphenylhydrazon einfache Hydrazone, sondern enthalten den Stickstoff im geschlossenen Ring, wie daraus hervorgeht, daß selbst durch salzsäuregesättigten Eisessig bei 130° das Hydrazin sich nicht abspalten läßt.

Die sehr ähnlichen Eigenschaften unserer Verbindung mit dem in der ersten Abhandlung (l. c., S. 2086) beschriebenen Semicarbazon aus Xanthophansäure veranlaßten uns, den dort angegebenen Versuch der Einwirkung von Semicarbazidchlorhydrat und essigsaurem Natrium auf Xanthophansäure zu wiederholen. Wir haben dabei gefunden, daß bei diesem Versuch lediglich unser Hydrazon $C_{12}H_{12}O_4N_2$ entsteht, und daß daher in der ersten Abhandlung an dieser Stelle ein Analysenfehler untergelaufen sein muß. Verständlich wird diese sonderbare Eigenschaft des Semicarbazids, in diesem Falle lediglich als Hydrazin zu wirken, vielleicht durch unsere Beobachtung, daß sich mit dem Hydrazon gleichzeitig stets die äquivalente Menge Hydrazodicarbonamid bildet. Diese Wirkung des Semicarbazids auf Xanthophansäure hängt vielleicht mit dem eigentümlichen Prozeß zusammen, mit dem sich hier — s. den theoretischen Teil — das Hydrazon $C_{12}H_{12}O_4N_2$ aus der Xanthophansäure bildet.

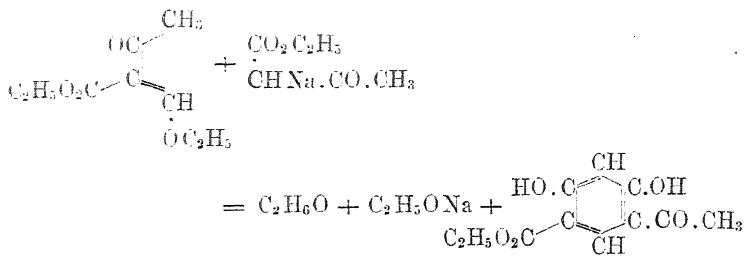
Bei der Einwirkung des Hydrazins auf Xanthophansäure haben wir noch gefunden, daß im ersten Stadium der Reaktion ein Produkt entsteht, welches noch Xanthophansäure selbst enthält. Leichter als vom Hydrazin erhält man ein solches von dem weniger basischen Bromphenylhydrazin.

Letztere, eine hübsche ziegelrote Verbindung, gibt mit concentrierter Schwefelsäure noch die Xanthophansäurereaktion. Da wir sie eben erst aufgefunden haben, können wir noch nicht sagen, ob sie ein Hydrazon oder ein Salz ist. Sie scheint uns aber für die Weiteruntersuchung deshalb besonders wichtig, weil sie entscheidende Zahlen für die Formeln der Xanthophansäuren liefern dürfte.

Vielleicht ist es an dieser Stelle angezeigt, wenn auch mit allem Vorbehalt, einige Vermutungen bezüglich der möglichen Bildung und Konstitution der Xanthophansäure und ihres Umwandlungsproduktes zu äußern. In einer ersten Phase der Reaktion zwischen gleichen Molekülen Äthoxymethylenacetessigester und Natriumacetessigester könnte sich der als Grundlage der ganzen Xantho- und Glaukophangruppe nachgewiesene Resacetophenoncarbonsäureester nach folgender Gleichung:

$$C_9H_{14}O_4 + C_6H_9NaO_3 = C_2H_6O + C_2H_5ONa + C_{11}H_{12}O_5$$

und folgendem Reaktionsschema:

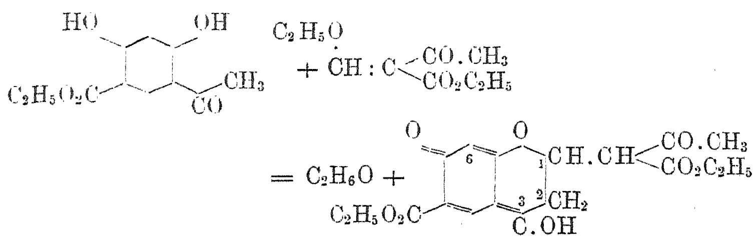


2.4-Dioxy(Res.)-acetophenon-5-carbonsäureäthylester

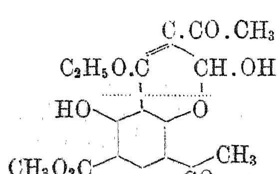
bilden. Auf dieses erste Produkt würde dann das zweite Mol. Äthoxymethylenacetessigester einwirken und nach der Gleichung:

$$C_{11}H_{12}O_5 + C_9H_{14}O_4 = C_2H_6O + C_{18}H_{20}O_8$$

etwa nach dem Schema:



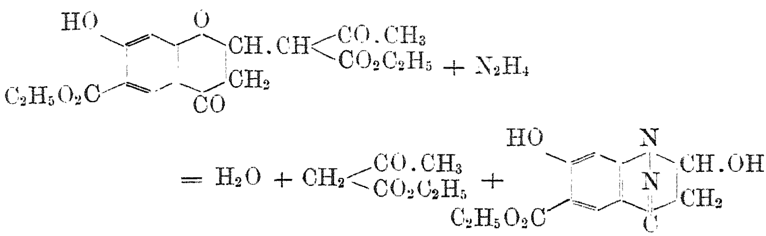
Xanthophansäure liefern, deren Farbigkeit sich wohl durch die chinoide Formel, und deren Salzbildung sich aus dem vorhandenen Hydroxyl oder aus dem Acetessigesterrest ableiten ließe. Die tautomere Formel würde ein mehrfach substituiertes Hydrochromon darstellen. Das »Mg(OCH$_3$)$_2$-Umwandlungsprodukt« könnte zustande kommen durch Lösung der Bindung zwischen C 1 und C 2 mittels Wasserzutritts und Umbiegen der längeren Kette, so daß ihr Endglied $CO_2C_2H_5$ an C 6 angriffe; bei gleichzeitigem Ersatz eines Äthyls durch Methyl ergäbe dies:



Hier könnte das im heterocyclischen Kern befindliche Hydroxyl das bei der Bromwasserstoffreaktion durch Brom austauschbare sein. Die Spaltung zu Resacetophenoncarbonsäure würde durch Abspaltung

von Oxymethylenacetessigester längs des punktierten Striches erfolgen können; die Schwierigkeit der Abspaltung erst bei hoher Temperatur und nur durch stark konzentriertes Kali, das stetige Auftreten kleiner Mengen jodoformbildender Substanzen (l. c., S. 2084) dabei würden sich gut erklären. In ähnlicher Weise würden auch die Aufspaltungen durch Bromphenylhydrazin verständlich werden.

Eine recht gute Aufklärung erfährt auch das Hydrazon $C_{12}H_{12}N_2O_4$ aus Äthylxanthophansäure. Hier könnte nach dem Schema:



das an die Ketogruppe tretende Hydrazin nach Art der Einwirkung des Ammoniaks auf die γ-Pyrone wirken, wobei bekanntlich unter Ersatz des Brückensauerstoffs durch Imid Pyridinabkömmlinge entstehen. So würde hier der Brückensauerstoff des Chromons durch das zweite Stickstoffatom des mit der Carbonylgruppe in Reaktion getretenen Hydrazins verdrängt werden, wodurch ein neuer Ring entstände. Dieser würde auch die große Beständigkeit unserer Verbindung erklären.

Die vorstehenden Formulierungen befriedigen zwar im einzelnen noch nicht ganz; sie sollen aber auch durchaus nichts Definitives vorstellen, sondern nur im allgemeinen zeigen, wie die beobachteten Vorgänge wohl deutbar sind. Ähnlich lassen sich auch für die »Nebenprodukte« (l. c., S. 2073, 2074 u. 2077) Formeln vermuten; sie sollen aber erst bei späterer Gelegenheit zur Sprache kommen.

Experimentelles.

(Endsäure) Resacetophenon-carbonsäure, $C_6H_2(OH)_2(CO.CH_3)(CO_2H)$.

Nach den Mitteilungen in der ersten Abhandlung schien es zwar wahrscheinlich, daß die Endsäure die Carbonsäure des Resacetophenons sei, aber weder stimmten die Analysen der Säure besonders gut auf ihre Formel:

$C_9H_8O_5$. Ber. C 55.10, H 4.08.
im Durchschnitt gef. » 56.21, » 4.78.

noch ging die Sublimation zu Resacetophenon glatt und ohne starke Verkohlung vor sich. Es zeigte sich nun, daß diese Schwierigkeiten durch eine weitergehende Reinigung der Endsäure beseitigt werden konnten, die über das wasserlösliche Calciumsalz derselben führt. Kocht man die Endsäure mit Wasser und Marmorpulver, so geht die Hauptmenge leicht in Lösung; der kleine Teil verunreinigender Substanz bleibt als unlösliches Salz beim Marmor zurück und zeigt sich bei dessen Zersetzung in Gestalt einer schleimigen Säure. Aus dem in Wasser löslichen Calciumsalz wird durch Salzsäure die Endsäure als kreidiges Pulver gefällt, das man aus wenig Aceton, in dem es jetzt äußerst löslich ist, umkrystallisiert. Sie bildet farblose, bei 256° schmelzende Nädelchen.

$C_9H_8O_5$. Ber. C 55.10, H 4.08. Mol.-Gew. 196.
Gef. » 55.91, 55.32, » 4.54, 4.44. » 182, 186.

Zu dieser Formel stimmen die früher bereits mitgeteilten Molekulargewichtsbestimmungen leidlich.

0.2 g, im Porzellantiegel auf dem Sandbade sublimiert, gaben ohne Verkohlung glatt Resacetophenon, dessen Analyse ergab:

$C_8H_8O_3$. Ber. C 63.16, H 5.26.
Gef. » 63.04, » 5.95.

Erhitzt man sehr vorsichtig, so sublimiert auch ein Teil Säure unzersetzt und setzt sich als weißes Krystallmehl am unteren Teil des Tiegels an, während das Resacetophenon in länglichen Blättchen an den Tiegeldeckel sublimiert.

Das Bromphenylhydrazon der Resacetophenon-carbonsäure, $(OH)_2C_6H_2<^{CO_2H}_{C(CH_3):N.NH.C_6H_4Br}$, krystallisiert aus Methylalkohol in fast weißen Nädelchen vom Schmp. 243°.

$C_{15}H_{13}O_4N_2Br$. Ber. C 48.77, H 3.29, N 7.67, Br 21.92.
Gef. » 49.09, » 4.12, » 7.37, » 21.21.

Über die Stellung der Carboxylgruppe der Resacetophenoncarbonsäure läßt sich aus ihrer roten Eisenreaktion nichts schließen, da auch schon Resacetophenon diese Reaktion zeigt. Die leichte Kohlendioxydabspaltung läßt aber wohl schließen, daß sie im Benzolkern und in einer *o*-Stellung zum Hydroxyl steht. Danach bleiben noch 2 Formeln $C_6H_2(OH)_2(CO.CH_3).CO_2H$, nämlich 2.4.5 oder 2.6.3 (Carboxyl in 1 gedacht), von denen wir der ersteren den Vorzug geben.

Unsere Bemühungen, die Carboxylgruppe in das Resacetophenon einzuführen, waren auf den üblichen Wegen bisher vergeblich. Vielleicht liegt das an sterischer Behinderung.

Wahrscheinlich aus letzterem Grunde ließ sich die Säure mit Alkohol und Salzsäure auch nicht verestern.

Resacetophenon-carbonsäure-methylester wurde aber durch 5—6-stündiges Kochen des scharfgetrockneten Silbersalzes der Säure mit Jodmethyl am aufsteigenden Kühler erhalten. Das Rohprodukt wurde aus Benzol, in dem es in der Kälte leicht löslich ist, durch Ligroin fraktioniert gefällt und die Mittelfraktion aus Benzol oder aus Methylalkohol umkrystallisiert. Hübsche, durchsichtige, farblose Nadeln. Schmp. 124—125°.

$C_{10}H_{10}O_5$. Ber. C 57.15, H 4.76.
Gef. » 57.58, » 5.12.

Kochendes Alkali verseift den Ester zur Säure zurück, er ist also der wahre Carbonsäureester und enthält die Methylgruppe nicht etwa an einem der Resorcinhydroxyle. In Methylalkohol suspendiert, geht er auf Zusatz einiger Tropfen Hydrazinhydrat in Lösung, um sich nach wenigen Minuten als ein weißes Hydrazon auszuscheiden, das bei 174° schmilzt und dann sofort wieder zu einer gelben Substanz erstarrt, die erst über 300° schmilzt.

Bromphenylhydrazon, $C_{16}H_{15}O_4N_2Br$, aus den »Umwandlungsprodukten«. Diese Verbindung, welche schon in der 1. Abhandlung ausführlich beschrieben ist, haben wir damals beim Kochen, jetzt bei gewöhnlicher Temperatur, dargestellt. 7 g sehr feingeriebenes »Umwandlungsprodukt« werden mit 11.2 g (3 Mol.) *p*-Bromphenylhydrazin in 280 ccm reinen, acetonfreien Methylalkohols in verschlossener Flasche etwa 24 Stunden geschüttelt. Das schwere Pulver ist hiernach in ein voluminöses citronengelbes Produkt umgewandelt, welches, abfiltriert, mit Methylalkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert, in glänzenden gelben Nadeln vom Schmp. 224° gewonnen wird. Erhalten etwa 7 g rohes, 5 g reines Produkt.

$C_{16}H_{15}O_4N_2Br$. Ber. C 50.64, H 3.99, N 7.41, Br 21.09, CH_3 3.96.
Gef. » 50.32, » 4.44, » 7.76, » 21.25, » 3.75.

Die Verbindung entsteht in gleicher Weise aus dem »Umwandlungsprodukt« der Äthyl- wie der Methylxanthophansäure. Von Alkylen kann sie demnach nur Methyl enthalten. Die Bestimmung ergibt nur 1 Methyl. Ein Alkyl des »Umwandlungsprodukts« ist also bei der Spaltung mit ausgetreten.

Die Aufspaltung des Bromphenylhydrazons zu einer hydrazinfreien Ketongrundlage haben wir in folgender Weise bewerkstelligt:

2.5 g reines Bromphenylhydrazon werden mit 60 ccm salzsäuregesättigtem Eisessig in einem ca. 4 cm weiten und 40 cm langen Rohr im Glycerinbade auf 125—130° erhitzt, bis alles in Lösung gegangen ist, was, ohne Schüttelapparat, ca. 10 Stunden dauert. Die braune Lösung wird filtriert und zur Reinigung mit dem gleichen bis doppelten Volumen niedrigsiedenden Ligroins versetzt, wodurch sich gleichzeitig mit dem wenigen Wasser fast alle Verunreinigungen als braune, wäßrige Schicht zu Boden setzen. Aus der über-

stehenden, schwach rötlichen Lösung werden das Ligroin und der größte Teil des Eisessigs bis auf 10—15 ccm abdestilliert. Bei längerem Stehen scheidet sich eine geringe Menge eines feinkrystallinischen Körpers aus, der abfiltriert (Filtrat s. weiter unten) und mit Eisessig, Essigsäure (50-proz.) und Wasser gewaschen wird. Zur Reinigung wird die Substanz, in welcher die Resacetophenoncarbonsäure vorliegt, in Natriumbicarbonatlösung gelöst und von ungelöster Verunreinigung filtriert. Die Lösung wird durch Kochen mit Blutkohle entfärbt, dann mit Salzsäure angesäuert. Die Resacetophenoncarbonsäure fällt nun rein weiß aus; Schmp. 256° (unter Zersetzung); leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Eisessig und in Benzol löslich.

$C_9H_8O_5$. Ber. C 55.09, H 4.11.
Gef. » 55.09, » 4.49.

Die Eisessigmutterlauge von der Resacetophenoncarbonsäure enthält das Hauptprodukt der Spaltung. Man fällt es mit Wasser aus, löst die Substanz in viel Methylalkohol und kocht längere Zeit mit Blutkohle. Dann destilliert man den Alkohol bis auf wenige Kubikzentimeter ab, filtriert die Kohle ab, setzt viel heißes Wasser zum Filtrat und verjagt aus diesem den gesamten Alkohol. Man erhält die Substanz, welche der Methylester der Resacetophenoncarbonsäure ist, in farblosen Nadeln vom Schmp. 123°.

$C_{10}H_{10}O_5$. Ber. C 57.13, H 4.80.
Gef. » 57.20, » 4.98.

Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. Leicht löslich in kaltem Alkali und in Soda, unlöslich in Bicarbonat.

5 g Hydrazon gaben 0.4 g der Säure und 1.3 g des Methylesters. Bei weniger Substanz und demgemäß kürzerem Schütteln wird nur der Ester erhalten.

Zum Beweise, daß vorstehende Substanz der Ester der Resacetophenoncarbonsäure ist, wurde sie durch ½-stündiges Kochen mit 10-prozentiger Natronlauge gespalten. Die hierauf ausgefällte Säure zeigte die erwarteten Eigenschaften und ergab:

$C_9H_8O_5$. Ber. C 55.09, H 4.11.
Gef. » 55.32, » 4.34.

Aus dieser Säure wurde, um sicher zu gehen, auch noch durch Sublimation Resacetophenon dargestellt, und letzteres an seinem Schmp. 140—142°, seiner Sublimationsart, der Eisenchlorid- und Resaceteinreaktion bestätigt.

Umwandlungsprodukte[1]) der Methyl- und Äthylxanthophansäure gegen Bromwasserstoff. Die Umwandlungsprodukte

---

[1]) Der Schmelzpunkt der »Umwandlungsprodukte« der Äthyl- und Methylxanthophansäure ist in der ersten Abhandlung zu 162° angegeben worden. Derselbe ist auch richtig. Da er aber dem Zersetzungspunkt sehr nahe liegt, erhält man ihn bisweilen etwas höher, bis 173°, wenn man die Badtemperatur schon anfangs hoch nimmt und ganz schnell steigen läßt.

bilden hierbei bromhaltige Verbindungen, die leicht rein zu erhalten sind und in denen sie noch soweit intakt sind, daß sie durch wasserhaltige Lösungsmittel unter Abspaltung des gesamten Bromwasserstoffs sofort wieder regeneriert werden. Diese Verbindungen waren also sehr geeignet, um aus der Zusammensetzung die Molekulargröße und eventuell eine Verschiedenheit in der Formel der beiden »Umwandlungsprodukte« festzustellen.

Zu ihrer Darstellung löst man die Umwandlungsprodukte in heißem Benzol, wobei man für das der Äthylxanthophansäure das 50-fache, für das der Methylxanthophansäure das 120-fache Gewicht Benzol anwendet, filtriert, wenn nötig, und leitet in die vor der Luftfeuchtigkeit geschützte Lösung einen kräftigen Strom reinen, trocknen Bromwasserstoffs ein. Die Lösung wird rot und scheidet bald haarfeine, gelbe Nadeln breiartig aus. Nach 10 Minuten läßt man erkalten, saugt ab, wäscht mit viel Benzol und trocknet erst im Vakuum über Paraffin und Natronkalk, dann bei 60°. Die Ausbeute ist gut.

Das »Umwandlungsprodukt« der Äthylxanthophansäure liefert hierbei die Verbindung $C_{17}H_{17}BrO_7$.

$C_{17}H_{17}O_7Br$. Ber. C 49.38, H 4.15, Br 19.36.
Gef. » 49.43, 49.14, » 4.28, 4.15, » 19.75, 19.30.

Citronengelbe Nadeln. Schmp. 208° unter Zersetzung. Unlöslich und beständig in Benzol, Chloroform, Ligroin; dagegen momentan zersetzt von Alkohol, Methylalkohol, Aceton, etwas langsamer von Wasser, da sie davon schwer benetzt werden. Dabei erhält man in allen Fällen das »Umwandlungsprodukt« zurück, für dessen Gewinnung man am besten Methylalkohol benutzt.

Man schüttelt am besten im verschlossenen Gefäß einige Zeit, dann wird das Zersetzungsprodukt abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Man erhält das »Umwandlungsprodukt« so als graues, krystallinisches Pulver, welches durch Umkrystallisieren aus Benzol wieder in die langen, gelben Nadeln übergeht und in allen Eigenschaften mit dem Ausgangsmaterial identisch ist.

$C_{17}H_{18}O_8$. Ber. C 58.26, H 5.18, $CH_3 + C_2H_5$ 12.58.
Gef. » 58.47, » 5.31, » 12.25.

Die Bromverbindung aus dem »Umwandlungsprodukt« der Methylxanthophansäure hat bei sonst gleichem Verhalten und Aussehen einen etwas anderen Schmp. 188° (unter Zersetzung) und eine abweichende Zusammensetzung, welche zu der Formel $C_{16}H_{15}O_7Br$ führt.

$C_{16}H_{15}O_7Br$. Ber. C 48.11, H 3.79, Br 20.04.
Gef. » 47.68, » 3.95, » 20.42.

Ihr Spaltprodukt, das wieder mit dem Ausgangsprodukt identisch war, ergab:

$C_{16}H_{16}O_8$. Ber. C 57.12, H 4.80.
Gef. » 56.79, » 4.89.

Die beiden »Umwandlungsprodukte« sind also verschieden und unter sich homolog: das aus der Methylxanthophansäure ist die Dimethyl-, das aus der Äthylxanthophansäure die entsprechende Methyläthylverbindung. Die Prozentzahlen für das Produkt aus Methylxanthophansäure stimmten ganz mit den Zahlen der ersten Abhandlung[1]; für das aus Äthylxanthophansäure war aber dort etwas weniger Kohlenstoff, nämlich 56.98 % (statt jetzt 58.26) gefunden worden. In der Zwischenzeit ausgeführte erneute Analysen hatten uns aber auch hier schon die richtigen Zahlen (58.04 und 58.29 % C und 5.48 und 5.34 % H) ergeben.

Die Reaktion mit Bromwasserstoff verläuft so, daß ein Hydroxyl des »Umwandlungsprodukts« unter Wasserabspaltung durch Brom ersetzt wird; die Spaltung vollzieht sich im umgekehrten Sinne.

In der ganzen Xanthophan- und Glaukophansäuregruppe gibt das Hydrazin besonders schöne Verbindungen. Hier soll vorderhand nur über dasjenige berichtet werden, welches man von der Äthylxanthophansäure aus erhält.

Hydrazon, $C_{12}H_{12}O_4N_2$. Zur heißen Lösung von 1 Tl. Äthylxanthophansäure und 3 Tl. krystallisiertem Natriumacetat in 40 Tl. Alkohol gibt man 1.25 Tl. feingepulvertes Hydrazinsulfat, und kocht, etwa 1/4 auf freier Flamme, bis die Lösung nur noch schwach rötlich erscheint, wobei das Volum der Flüssigkeit sich auf etwa 1/3 vermindert hat. Man versetzt nun mit viel heißem Wasser, wobei die Substanz noch als Natriumsalz in Lösung bleibt, kühlt ab und fällt mit Salzsäure. Die milchige Fällung verwandelt sich bald in hübsche, weiße Nädelchen, die aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert werden. Ausbeute ca. 45 % der angewendeten Xanthophansäure. Mit Hydrazinhydrat erhält man dieselbe Verbindung. Schmp. 193—195°. Leicht in Alkohol, schwer in Benzol löslich. Die Lösungen fluorescieren schwach bläulich. Löslich in Soda, fast nicht in Bicarbonat; in verdünnten Säuren nur beim Erwärmen löslich. Reduziert Fehlingsche Lösung nicht.

$C_{12}H_{12}O_4N_2$.
Ber. C 58.03, H 4.87, N 11.31, Mol.-Gew. 248.
Gef. » 57.89, » 5.45, » 11.64, 11.26, 11.49, » 237 (in Aceton).

Methylxanthophansäure gab mit Hydrazinhydrat eine analoge Verbindung. Der in Methylalkohol suspendierte Farbstoff (1 g) löst sich bei Zusatz von Hydrazin (15 Tropfen 50-prozentiger Lösung) mit roter Farbe zum Salz. Beim Kochen verschwindet diese schon nach wenigen Minuten. Nach einigem Kochen versetzt man mit Wasser, fällt dann mit Säure und krystallisiert aus Methylalkohol. Schmp. der Nädelchen bei 220°.

---

[1]) Für das »Umwandlungsprodukt« der Methylxanthophansäure ergab sich neuerdings das Mol.-Gew. in Phenol nach Eykman 318; in Chloroform nach Landsberger 328.

$C_{16}H_{16}O_8$. Ber. Mol.-Gew. 336.

$C_{11}H_{10}O_4N_2$. Ber. C 56.42, H 4.28, N 11.96.
Gef. » 57.08, » 4.87, » 12.65.

Kochende, rauchende Salzsäure (bei 110° im Rohr) spaltet aus diesen Verbindungen den Stickstoff nicht ab, wohl aber eine Alkylgruppe. Ebenso wirkt Jodwasserstoff unter Zusatz von Essigsäureanhydrid (Zeiselsche Methoxylbestimmung). Der Vorgang wurde an der Verbindung aus Äthylxanthophansäure näher verfolgt.

Dieses Spaltungsprodukt, aus Alkohol krystallisiert, bildet gelbgrüne Nädelchen vom Schmp. 331—333° (u. Z.), welche sich in Alkalien und auch in Bicarbonat lösen. In verdünnten Säuren sind sie warm löslich. Die alkalische und die alkoholische Lösung fluorescieren schwach bläulich.

$C_{10}H_8O_4N_2$. Ber. C 54.51, H 3.66, N 12.75.
Gef. » 54.42, » 4.44, » 12.37.

Es ist also eine Äthylgruppe abgespalten worden. Die Verbindung $C_{10}H_8O_4N_2$ hat den Charakter einer ziemlich starken Carbonsäure, der der Verbindung $C_{12}H_{12}O_4N_2$ fehlt. Diese ist also der zugehörige Äthylester. Nach dieser Erkenntnis fanden wir auch, daß sich die Verbindung $C_{12}H_{12}O_4N_2$ schon durch 10-prozentiges Alkali zur Säure $C_{10}H_8O_4N_2$ verseifen läßt.

Daß wir dieselbe Verbindung $C_{12}H_{12}O_4N_2$ auch aus Xanthophansäure und Semicarbazid erhalten haben, ist schon im allgemeinen Teil angedeutet worden.

Zweckmäßig wird im letzteren Falle so verfahren, daß 2 Tle. Äthylxanthophansäure und 2.4 Tle. krystallisiertes Natriumacetat in 40 Tln. Alkohol gelöst, und 2 Tle. Semicarbazidchlorhydrat, gelöst in 40 Tln. Alkohol und 3—4 Tln. Wasser, zugefügt werden. Man kocht den größten Teil des Alkohols schnell fort, kühlt ab und filtriert das Hydrazodicarbonamid ab. Das schwach rötliche Filtrat wird mit viel heißem Wasser versetzt und erkalten gelassen. Die in weißen Nadeln abgeschiedene Substanz wird wie die Hydrazinverbindung aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und in langen, feinen Nadeln vom Schmp. 194—195° erhalten.

$C_{12}H_{12}O_4N_2$. Ber. C 58.03, H 4.87, N 11.31, C_2H_5 11.70.
Gef. » 57.81, 57.91, » 5.55, 5.42, » 11.22, 11.38, » 11.04.

Zum weiteren Identitätsnachweis stellten wir aus dieser Verbindung noch das Spaltprodukt mit rauchender Salzsäure dar, welches wie gefordert bei 331° schmolz.

$C_{10}H_8O_4N_2$. Ber. C 54.51, H 3.66.
Gef. » 54.72, » 4.42.

Bei einem Teil dieser Arbeit sind wir von Hrn. Dr. O. Dietsche in dankenswerter Weise unterstützt worden.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

508. C. Liebermann und H. Truchsäss: Über Glaukophansäure. (3. Abhandlung.)

(Eingegangen am 7. August 1907.)

Die Äthyl- und Methylglaukophansäure entsteht als Nebenprodukt zur Äthyl- (bezw. Methyl-)xanthophansäure, also aus denselben Reagenzien wie diese, und hat, wie in der 1. Abhandlung des einen von uns nachgewiesen ist, auch die Resacetophenoncarbonsäure als nähere Grundlage mit den Xanthophansäuren gemein. Auch die Glaukophansäuren geben, wie ebendort gezeigt, ein schönes »Magnesiummethylat-Umwandlungsprodukt«, das die größte Ähnlichkeit mit den »Umwandlungsprodukten« der beiden Xanthophansäuren zeigt, dieselbe Ketonnatur und daraus fließende Reaktionen besitzt, aber deutlich durch seine Eigenschaften von ihnen verschieden ist. Es lag uns daran, auch hier vor allen Dingen das »Umwandlungsprodukt« genauer in seiner Formel festzulegen. Dies halten wir auch, wenigstens was die Rohformel anbetrifft, jetzt für erreicht. Der Weg dazu geht über eine Reihe sich gegenseitig, zumal auch durch die indirekte Analyse, kontrollierender Abkömmlinge, von denen auch hier die Bromwasserstoff- und Bromverbindungen eine wichtige Rolle spielen. Dabei haben wir die meisten Verbindungen gleichzeitig neben einander von dem »Umwandlungsprodukt« sowohl der Äthyl- wie der Methylglaukophansäure aus dargestellt, um aufs sicherste festzustellen, ob die »Umsetzungsprodukte« der beiden Glaukophansäuren unter sich nur äußerlich ähnlich oder tatsächlich identisch seien. Wir haben sie, wie aus dem experimentellen Teil hervorgeht, durchweg für identisch befunden. Diese Tatsache ist für die Formulierung sehr wichtig, da aus ihr folgt, daß das »$Mg(OCH_3)_2$-Umwandlungsprodukt« der Glaukophansäure an Alkylen lediglich Methyle enthält. Bei der Reaktion des Magnesiummethylats auf Äthylglaukophansäure wird also das gesamte Äthyl herausgeschafft und zugleich äquivalent Methyl eingeführt.

Aus unserem Gesamtmaterial, namentlich den Bromwasserstoff- und Bromverbindungen, geht hervor, daß das »Umwandlungsprodukt« der Glaukophansäuren die Formel $C_{20}H_{18}O_9$ besitzt. In dieser Formel enthält es 2 Methyle und 3 durch Acetyl ersetzbare Wasserstoffatome, so daß mit Hinzunahme des weiter unten Mitgeteilten die Funktion fast aller Sauerstoffatome bekannt ist. Mit Brom liefert es die Verbindung $C_{20}H_{18}Br_2O_9$ oder $C_{20}H_{16}Br_2O_9$, mit Bromwasserstoff die Verbindung $C_{20}H_{17}BrO_8$, aus der durch Kochen mit Eisessig das »Umwandlungsprodukt« $C_{20}H_{18}O_9$ zurückgebildet wird.

Auch bei den Glaukophansäuren leitet sich das vom »Umwandlungsprodukt« erhaltene Bromphenylhydrazon nicht mehr von diesem, son-

dern von einem weiteren Spaltungsprodukt ab, welches, da das Bromphenylhydrazon die Zusammensetzung $C_{17}H_{17}N_2BrO_4$ besitzt, die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_5$ haben dürfte.

Ob die Formel $C_{27}H_{26}O_{12}$, welche Claisen der (Äthyl-)Glaukophansäure gibt, schon die richtige ist, scheint uns nach unseren Erfahrungen in dieser Gruppe noch nicht ganz sicher. Aus der Formulierung des »Umwandlungsprodukts« folgt aber, daß sie nicht unter C_{23} liegen kann. Den Ausbeuten an »Umwandlungsprodukt« nach, welche ca. 80 % vom Gewicht der Äthylglaukophansäure betragen, und von der Methylglaukophansäure aus auf über 85 % stiegen, dürfte die Formel mit C_{27} aber jedenfalls die höchst zulässige sein.

Bei der Einwirkung von Hydrazinsulfat auf die Äthylglaukophansäure sind wir noch auf ein Hydrazon gestoßen, welches mit der Formel $C_{12}H_{12}N_2O_4$ einem weitergehenden Spaltungsprodukt angehört, aber dadurch interessant ist, daß es gleichfalls aus Äthylxanthophansäure (s. die voranstehende Abhandlung) erhalten worden ist, also ein noch größeres gemeinsames Stück beider Verbindungen, der Xantho- und Glaukophansäure, nachweist, als dies die aus beiden entstehende Resacetophenoncarbonsäure tut.

Experimentelles.

»Umwandlungsprodukt« der Äthylglaukophansäure, $C_{20}H_{18}O_9$.

Am zweckmäßigsten stellt man es folgendermaßen dar: Glaukophansäure wird in möglichst wenig Chloroform gelöst und mit Magnesiummethylatmischung (auf je 1 g Säure 20 g Mischung) unter Abkühlen versetzt. Unter anfänglich öfterem Umschütteln läßt man 15 Stunden stehen, wobei die erst dunkelrote Farbe in gelb übergeht. Nun wird unter Kühlung mit Salzsäure stark sauer gemacht. Die Hauptmenge des »Umwandlungsprodukts« bleibt nun als Krystallpulver zurück; ein kleiner, weniger reiner Teil befindet sich noch im Chloroform und kann nach dem Abheben desselben für sich gewonnen werden. Das »Umwandlungsprodukt« wird aus Benzol oder aus Eisessig umkrystallisiert und bildet kanariengelbe Nadeln vom Schmp. 217°, die im allgemeinen schwer, am besten in Chloroform, aber auch nicht zu mehr als 3 % löslich sind. In kaltem Alkali löst sich die Verbindung mit gelber Farbe; desgleichen in kalter, konzentrierter Schwefelsäure. Aus letzterer wird sie durch Wasser nach einiger Zeit (1 Std.) noch unverändert ausgefällt.

Genau dasselbe Produkt erhält man bei Benutzung der Methyl- an Stelle der Äthylglaukophansäure. (Analyse I von Äthyl-, II von Methylglaukophansäure aus[1]).)

[1]) Da auch die weiteren Abkömmlinge von beiden Ausgangspunkten aus dargestellt wurden, so haben I und II der Analysen im folgenden überall dieselbe Bedeutung wie oben.

$C_{26}H_{18}O_9$. Ber. C 59.70, H 4.47, 2 CH_3 7.5.
Gef. I. » 59.65, 59.81. » 4.86, 4.80, » 8.3.
» II. » 59.96, » 4.89, » 8.1.

Methylglaukophansäure gab bei einem quantitativen Versuch 79 % Reinausbeute an »Umwandlungsprodukt«.

Triacetylverbindung des »Umwandlungsprodukts«, $C_{20}H_{15}(C_2H_3O)_3O_9$.

Aus der vorigen Verbindung mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Nach beendeter Reaktion (½ Minute) durchfeuchtet man die abgekühlte Reaktionsmasse behufs Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids unter dauernder Kühlung mit Methylalkohol, bis der Geruch nach Anhydrid verschwunden ist, versetzt mit Wasser und krystallisiert die ausgeschiedene Masse aus Methylalkohol. Nadeln vom Schmp. 130°. In Benzol, Aceton, Chloroform und Eisessig ziemlich leicht löslich.

$C_{26}H_{24}O_{12}$. Ber. C 59.09, H 4.55.
Gef. I. » 58.76, 59.05, » 4.98, 4.92.
» II. » 59.09, » 4.55.
Ber. 2 CH_3 5.66, Rest 76.2.
Gef. » 4.97, 6.43, » 76.3, 77.3.

Beim Lösen in kalter, nitrosefreier, konzentrierter Schwefelsäure und ½-stündigem Stehen werden die Acetyle abgespalten; beim Eintragen in Wasser erhält man das entacetylierte »Umwandlungsprodukt« zurück. Dieser Weg eignet sich auch hier wie so oft zur quantitativen Bestimmung der Acetyle und zur Stütze der obigen Formel. »Rest« in den vorstehenden Analysen bedeutet das so zurückgewonnene »Umwandlungsprodukt«.

Diacetylverbindung, $C_{20}H_{16}(C_2H_3O)_2O_9$. Bei Anwendung von zu wenig Essigsäureanhydrid wurde einmal ein gelberes, schwerer lösliches Acetylprodukt gewonnen, welches bei 166° schmolz. Die Restmethode zeigte, daß es lediglich ein Zwischenprodukt ist (ber. Rest 82.7, gef. 82.7); bei erneuter Acetylierung ging es dementsprechend in die Triacetylverbindung über.

»Umwandlungsprodukt« und Bromwasserstoff, $C_{20}H_{17}BrO_8$. Bei dieser Reaktion verhält sich das »Umwandlungsprodukt« der Glaukophansäure ganz analog dem der Xanthophansäure (s. die voranstehende Abhandl.). Durch die gegen Luftfeuchtigkeit geschützte kalte Lösung des »Umwandlungsprodukts« (2 g) der Glaukosäuren in Chloroform (50 ccm) wurde 7 Stunden lang ein Strom bromfreien, trocknen Bromwasserstoffs geleitet. Hierbei scheiden sich allmählich am Boden orangerote Nadeln aus. Man saugt sie dann schnell ab, wäscht mit trocknem Chloroform und trocknet über Natronkalk im Vakuum, schließlich im Trockenkasten bei 60° bis zur Gewichtskonstanz. Schmp. 245°. Trocken ist die Verbindung beständig; feuchte Lösungs-

mittel, am besten Eisessig, spalten sie sofort quantitativ in Bromwasserstoff und das »Umlagerungsprodukt« (Schmp. 217°[1]) zurück. Die Verbindung entsteht durch Aufnahme eines Moleküls Bromwasserstoff unter Abspaltung eines Moleküls Wasser aus dem »Umwandlungsprodukt«.

$C_{20}H_{17}BrO_8$.	Ber.	C 51.61,	H 3.60,	Br 17.20.
	Gef. I.	» 51.25,	» 4.10,	» 16.66.
	» II.	» 50.60,	» 4.20,	» 16.58.

»Umwandlungsprodukt« gegen Brom, $C_{20}H_{16}Br_2O_9$ oder $C_{20}H_{18}Br_2O_9$. 1 g feinstgeriebenes »Umwandlungsprodukt« wird in ½ l trocknem Schwefelkohlenstoff suspendiert und nach Zusatz von 1½—2 g Brom am Rückflußkühler bis zur klaren Lösung gekocht. Nach 2 Tagen sind am Boden und an den Wandungen reichlich weiße, bromhaltige Kryställchen ausgeschieden, welche, aus Essigäther umkrystallisiert, bei 225° (unter Zersetzung) schmelzen. Leicht in Benzol, schwer in Alkohol löslich. Ob eine Addition oder Substitution vorliegt, ist noch nicht sicher entschieden.

$C_{20}H_{18}Br_2O_9$.	Ber.	C 42.70,	H 3.21,	Br 28.47.
$C_{20}H_{16}Br_2O_9$.	»	» 42.86,	» 2.86,	» 28.57.
	Gef. I.	» 43.02,	» 3.54,	» 28.59.
	» II.	» 42.59,	» 3.29,	» 28.17.

Hydrazon des »Umwandlungsprodukts« $C_{20}H_{20}N_2O_8$. Das »Umwandlungsprodukt« geht beim Aufkochen mit einer methylalkoholischen Lösung von Hydrazinhydrat (2 Mol.) schnell in Lösung. Man filtriert rasch, da sich die neue Substanz alsbald in Gestalt weißer Nädelchen ausscheidet. Schmp. 217° (unter Zersetzung). Die Substanz ist sowohl in Alkalien, wie in konzentrierter Salzsäure löslich. Beim Kochen mit Eisessig-Salzsäure-Lösung geht sie in eine gelbliche Verbindung über.

$C_{20}H_{20}N_2O_8$.	Ber.	C 57.64,	H 4.80,	N 6.73.
	Gef. I.	» 57.97,	» 3.93 (?),	» 6.61.
	» II.	» 57.98,	» 5.26,	» 6.71.

Während die vorstehenden Verbindungen das »Umwandlungsprodukt« noch intakt enthalten, ist dies für das Bromphenylhydrazon anscheinend nicht mehr der Fall. Allerdings haben wir das letztere noch dargestellt durch mehrstündiges Sieden der methylalkoholischen Lösung mit einem starken Überschuß von Bromphenylhydrazin, wobei alles in Lösung geht. Beim Erkalten schied sich die Substanz als ein weißer krystallinischer Brei aus. Aus Benzol und Ligroin seideglänzende Nädelchen, Schmp. 161—163° (unter Zersetzung).

[1]) Beim Spalten mit Methylalkohol wurde einmal eine in kleinen Rhomben krystallisierende, bromfreie Substanz vom Schmp. 183° erhalten, deren Untersuchung noch aussteht.

$C_{17}H_{17}N_2BrO_4$. Ber. C 51.91, H 4.32, Br 20.35.
Gef. I. » 52.13, » 4.93, » 19.50.
» II. » 51.57, » 4.79, » 19.53.

Die Substanz steht in ihrer Zusammensetzung und in den Eigenschaften der Verbindung sehr nahe, welche aus dem »Umwandlungsprodukt« der Xanthophansäure unter gleichen Bedingungen entsteht (s. voransteh. Abhandl.), ist aber von ihr verschieden.

Äthylglaukophansäure und Hydrazin, $C_{12}H_{12}N_2O_4$. 2.5 g glaukophansaures Natrium wurden mit 3 g Hydrazinsulfat und 7 g Natriumacetat in 40 ccm Alkohol gekocht, bis Entfärbung eingetreten war. Der größere Teil des Alkohols wurde verjagt und Wasser bis zur Lösung des Natriumacetats zugesetzt, wobei einige Unreinheiten zurückblieben, von denen filtriert wurde. Salzsäure fällt die Verbindung als gelblichen Niederschlag, beim Umkrystallisieren aus $^1/_3$ Alkohol und $^2/_3$ Wasser unter Zusatz von Blutkohle erhält man sie rein in weißen Nadeln vom Schmp. 193°. Wie schon erwähnt, ist die Verbindung identisch mit dem Produkt aus Äthylxanthophansäure und Hydrazin.

$C_{12}H_{12}N_2O_4$. Ber. C 58.07, H 4.84, N 11.28.
Gef. » 58.13, » 5.28, » 11.43.

Bei der Wichtigkeit dieser Verbindung, die ein der Xantho- und Glaukophansäure gemeinsames C_{12}-Kohlenstoffstück enthält, stellten wir auch noch ihr Entalkylierungsprodukt $C_{10}H_8N_2O_4$ durch $^1/_2$-stündiges Kochen der Substanz mit Jodwasserstoff (spez. Gew. 1.7) her. Nach dem Umkrystallisieren grüngelbliche Nädelchen. Schmp. 331°.

$C_{10}H_8N_2O_4$. Ber. C 54.55, H 3.64, N 12.73.
Gef. » 54.41, » 4.06, » 12.62.

Alle Eigenschaften stimmten mit den in der vorhergehenden Abhandlung angegebenen.

Organ. Laborat. der Techn. Hochschule zu Berlin.

---

509. C. Liebermann und N. Danaila: Über die Oxydation der Phenol-isatine.

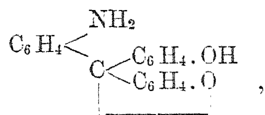
(Eingegangen am 7. August 1907.)

Durch die Untersuchung von C. Liebermann und R. Krauß[1]) über die indigoähnlichen Farbstoffe aus Isatin wurden wir veranlaßt, unsere Aufmerksamkeit auch der Konstitution der farblosen Isatinkondensationsprodukte zuzuwenden. Derartige farblose Verbindungen haben A. Baeyer und M. J. Lazarus[2]) vor vielen Jahren im Tolu-

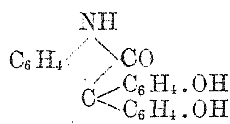
---

[1]) Diese Berichte 40, 2492 [1907]. [2]) Diese Berichte 18, 2637 [1885].

isatin, Phenol-isatin und Dimethylanilin-isatin kennen gelehrt. Sie haben auch keinen Zweifel darüber gelassen, daß nach ihrer Ansicht das am Benzolkern sitzende Carbonyl des Isatins es sei, an dem sich die Kondensation mit dem Toluol, Phenol und Dimethylanilin vollziehe. Diesen Schluß zogen sie hauptsächlich auch daraus, daß das Phenol-isatin bei der Oxydation mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung eine tiefrote Färbung gibt, welche sie der Bildung von Amidobenzaurin,



zuschreiben, woraus dann für das Phenol-isatin die Formel



folgt. Es gelang ihnen aber nicht, den entstandenen Farbstoff selbst zu gewinnen, da er sich in alkalischer Lösung zu schnell veränderte, ebenso wenig wie aus demselben Grunde den grünen Farbstoff aus der Oxydation des Dimethylamidoisatins, den sie als *o*-Amidobittermandelölgrün ansprechen.

Obwohl wir an der Natur dieser Farbstoffe nicht zweifelten, hielten wir es doch für wünschenswert, sie direkter zu fassen, da sie einen so integrierenden Teil des oben erwähnten Beweises bilden. Dies ist uns mittels eines Kunstgriffs auch zunächst für den aurinartigen Farbstoff geglückt, dessen substituierte Abkömmlinge wir dann von den halogenierten Isatinen aus in ähnlicher Weise dargestellt haben, um so die Formeln mit größerer Sicherheit zu ermitteln. Hierbei fanden wir Baeyer und Lazarus' Annahme bezüglich der wirksamen Carbonylgruppe des Isatins durchaus bestätigt. Nur sind die erhaltenen Farbstoffe doch nicht ganz, oder doch nur zum geringsten Betrage die von ihnen vorgesehenen. Vielmehr besitzt der Hauptanteil dieser Farbstoffe ein Sauerstoffatom mehr, als Baeyer und Lazarus annahmen. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß die Oxydation mit alkalischem Ferridcyankalium nicht bei der Abspaltung des mittleren Isatincarbonyls als Kohlendioxyd stehen bleibt, sondern gleichzeitig noch ein Sauerstoffatom in den Amidobenzolrest des Isatins eintritt. In ähnlicher Weise haben vor langer Zeit schon Graebe und Caro[1]) gefunden, daß auch die gewöhnliche Leukorosolsäure mit alkalischem Ferricyankalium nicht einfach Rosolsäure,

[1]) Ann. d. Chem. **179**, 199 [1876].

sondern ein zwar ähnliches, aber höher oxydiertes Produkt liefert, das sie übrigens nicht näher untersucht haben.

Trotz vieler darauf verwendeter Mühe ist es uns nicht geglückt, die Oxydation der Phenolisatine bei der Bildung der *o*-Amido**benz-aurine** gemäß der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix} NH \\ < \quad > \\ C < (C_6H_4.OH)_2 \end{matrix}CO + O = CO_2 + C_6H_4<\begin{matrix} NH_2 \\ C < \begin{matrix} C_6H_4.OH \\ C_6H_4:O \end{matrix} \end{matrix},$$

festzuhalten. Nur ein sehr kleiner Teil des Materials — etwas mehr vielleicht bei den höher halogenierten Isatinen — verhält sich so, und bleibt leicht dann der Hauptsubstanz beigemischt, die Analysenzahlen unliebsam beeinflussend. Die Hauptreaktion verläuft nach der Grundgleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix} NH \\ < \quad > \\ C < (C_6H_4.OH)_2 \end{matrix}CO + O_2 = CO_2 + HO.C_6H_3<\begin{matrix} NH_2 \\ C < \begin{matrix} C_6H_4.OH \\ C_6H_4:O \end{matrix} \end{matrix},$$

und führt zu den *o*-Amido-**aurinen**.

Indessen konnten wir auch diese Reaktion nicht ohne weiteres bestätigen, als wir versuchten, sie durch Bestimmung des abgespaltenen Kohlendioxyds festzulegen.

Dieser Versuch läßt sich in folgender Weise anstellen: Die Phenolisatine geben mit Ferricyankalium in allen alkalischen Mitteln (Ammoniak, Alkalien, alkalische Erden) denselben Farbstoff, der schon in der Kälte sehr rasch entsteht. Wendet man in diesem Falle Barytwasser an, so sollte man trotz der tiefroten Farbe der Lösung das entstehende Bariumcarbonat doch schon ausfallen sehen. Da dies nicht der Fall war, wurde der Reaktion unter Anwendung eines Überschusses an Barythydrat im gut verschlossenen Kolben 24 Stunden zur Vollendung Zeit gelassen, dann, unter den nötigen Kautelen, durch ein gut laufendes, gehärtetes Filter filtriert, gut ausgewaschen und das auf dem Filter bleibende Bariumcarbonat durch Lösen in Salzsäure und Fällen als Sulfat bestimmt. Seine Menge wurde verschieden gefunden, blieb aber stets hinter der von der Gleichung verlangten um ein Beträchtliches ($^1/_3$—$^1/_2$ des Berechneten) zurück. In einem Versuch, bei welchem die Oxydation von 2 g Phenolisatin ganz in der Kälte (0^0 bis $+3^0$) während $1^1/_2$ Stunden durchgeführt wurde, wobei der Farbstoff schon sehr reichlich gebildet war, wurde fast gar kein Bariumcarbonat erhalten. Offenbar bildet sich also in erster Phase *o*-amidokohlensaures Aurinbarium:

$$baO.C_6H_3<\begin{matrix} NH.CO_2 — > Ba \\ C < \begin{matrix} C_6H_4.O \\ C_6H_4:O \end{matrix} \end{matrix},$$

das erst beim Ansäuern der Lösung und bei der Reinigung die Kohlensäure verliert.

Man könnte sich ja nun von der Entstehung eines aurinartigen Farbstoffs aus Phenolisatin auch noch folgende Vorstellung bilden. nach der der Isatinring aufgespalten und *o*-Formamidobenzaurin entstehen könnte, dessen prozentische Zusammensetzung der gefundenen noch ziemlich nahe kommt. Die Reaktion wäre dann:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}NH\\ \\ C{<}(C_6H_4.OH)_2\end{matrix}{>}CO + NaOH = C_6H_4{<}\begin{matrix}NH.CHO\\ C{<}\begin{matrix}C_6H_4:O\\ C_6H_4.ONa\end{matrix}\end{matrix} + H_2O.$$

Ein solcher Verlauf der Reaktion würde aber lediglich durch die Einwirkung des Alkalis allein ohne gleichzeitige Oxydation erfolgen. Er ist dadurch ausgeschlossen. daß die Phenolisatine sich in Alkali allein völlig farblos lösen, und die durch intensive Kirschrotfärbung gekennzeichnete Reaktion erst beim Zusatz des Oxydationsmittels eintritt. Eine Formel

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}NH_2\\ \\ \end{matrix}\begin{matrix}\\ C{<}(C_6H_4.OH)_2\end{matrix}\quad HO{>}C$$

würde eines Grundes für das Farbigsein entbehren. Zudem wären für letztere Formel die Wasserstoffzahlen zu niedrig gefunden.

Die Oxydation muß demnach, wie auch oben angenommen, so erfolgen, daß ein Sauerstoffatom in einen Benzolkern tritt. Daß dieser Kern der amidierte des Isatins ist, läßt sich kaum bezweifeln. Dieser Kern stellt nämlich ein mit dem Carbinol verbundenes, als solches leicht oxydierbares Anilin dar, in dem die *p*-Stellung zum Carbinolkohlenstoff frei ist; und diese *p*-Stelle ist es wohl auch, wie namentlich wegen der aus den halogenierten Isatinen entstehenden Rots geschlossen werden muß, welche bei der Oxydation durch Hydroxyl besetzt wird. Für das *o*-Amidoaurin käme dann eine der beiden folgenden Formeln,

$$HO.C_6H_3{<}\begin{matrix}NH_2\\ C{<}\begin{matrix}C_6H_4.OH\\ C_6H_4:O\end{matrix}\end{matrix} \quad \text{oder} \quad O:C_6H_3{<}\begin{matrix}NH_2\\ C{<}(C_6H_4.OH)_2\end{matrix},$$

in Betracht. In den bromierten Isatinen ist diese Stelle frei, da die Bromatome in 4 und 2 zur Amidgruppe stehen, für das verwendete Dichlorisatin[1]) ist die Stellung der Chloratome nicht sicher bekannt.

---

[1]) Für ein schönes Präparat von Dichlorisatin — aus Isatin durch Chlorieren erhalten — sind wir der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu bestem Danke verpflichtet.

Experimentelles.

Die einfach und zweifach gebromten und gechlorten Isatine geben unter denselben Bedingungen wie das Isatin die zugehörigen halogenierten Phenolisatine. Auch die Acetylderivate der letzteren, sowie die aurinartigen Farbstoffe bilden sich überall in gleicher Weise und sind sich im höchsten Grade ähnlich. Die Farbstoffe sind orangerote, in Alkohol und Eisessig spielend lösliche, amorphe Pulver, nur an dem unsubstituierten Farbstoff konnten mit großer Mühe schwache Anzeichen von Krystallisation erhalten werden. Die kirschrote Farbe der alkalischen Lösungen ist für die substituierten Farbstoffe blaustichiger, aber in unbedeutendem Maße. Krystallisierte Abkömmlinge (wie Acetylverbindungen und Ähnliches) konnten wir von den Farbstoffen nicht darstellen.

Die acetylierten Phenolisatine haben wir deshalb etwas genauer untersucht, weil wir hierbei auf eine Abweichung von Baeyer und Lazarus' Angaben stießen. Das von letzteren angegebene Monoacetylphenolisatin konnten wir auch nach ihrer Methode nicht erhalten; wir bekamen stets, am besten freilich erst bei Anwendung der Essigsäureanhydrid- und Natriumacetatmethode, die Triacetylverbindung. Auch die Monobromverbindung ist triacetyliert, wie namentlich scharf aus der Bestimmung des Broms hervorgeht; dagegen scheint die Dibromverbindung nur diacetyliert zu sein.

Der von Baeyer und Lazarus zu 220° angegebene Schmelzpunkt des Phenol-isatins ist nicht ganz richtig. Es schmilzt erst bei 260—261°. Vielleicht liegt ein Druckfehler vor. Sonst dürfte der zu niedrige Schmelzpunkt von den benutzten Lösungsmitteln, Äther zur Lösung und Chloroform zur Fällung, herrühren, welche beide mit Phenolisatin Krystallverbindungen eingehen.

In Äther, in dem das Phenolisatin leicht löslich sein soll, löst es sich, solange derselbe absolut frei von Alkohol ist, überhaupt nur vorübergehend, dann fällt es sofort als Ätherverbindung aus. Diese Substanz schäumt im Schmelzröhrchen bei 70—80° durch Abgabe von Äther auf und wird dann wieder fest, um bei 250—260° zu schmelzen. Löst man Phenolisatin in etwa seinem 50-fachen Gewicht absoluten Äthers, dem 2—3 % Alkohol zugesetzt sind, so verhalten sich die nach 2—3 Tagen ausgeschiedenen filzigen Nadeln ebenso. 2 g Phenolisatin, in 15 ccm Aceton gelöst und mit Chloroform versetzt, gaben 2.3 g lufttrockne Fällung, welche das Chloroform so fest hält, daß die Verbindung sich wochenlang unverändert aufbewahren läßt. Erst über 100° geht das Chloroform vollständig fort. Aus 15 g dieser Verbindung destillierte das Chloroform bei 120—160° ab — wobei es als solches identifiziert wurde, und hinterließ 11.5 g = 76.7 % reines Phenolisatin. In einem anderen Versuch gaben 1.4745 g exsiccatortrockne Substanz bei 110° 0.3401 g Abnahme.

$C_{20}H_{15}O_3N + CHCl_3$. Ber. $CHCl_3$ 28.1. Gef. $CHCl_3$ 23.1.

Die etwas zu geringe Abnahme rührt daher, daß versehentlich vorher schon kurze Zeit auf 40—50° getrocknet worden war.

Das vom Chloroform befreite Diphenol-isatin[1]) war rein.

0.1506 g Sbst.: 0.4158 g CO_2, 0.0695 g H_2O. — 0.2055 g Sbst.: 0.5698 g CO_2, 0.0962 g H_2O.

$C_{20}H_{15}O_3N$. Ber. C 75.71, H 4.73.
Gef. » 75.28, 75.64, » 5.16, 5.24.

Bei den substituierten Phenolisatinen haben wir ähnliche Krystallisationsverhältnisse nicht beobachtet — allerdings auch nicht gesucht. Im übrigen verhalten sie sich der Grundverbindung ganz analog.

Diphenol-monobromisatin, $C_6H_3Br\langle{}^{NH}_{C}\rangle CO$, $C{<}(C_6H_4.OH)_2$.

Weiße Nadeln, Schmp. 235—236°.

0.2017 g Sbst: 0.4491 g CO_2, 0.0745 g H_2O. — 0.1714 g Sbst.: 0.0825 g AgBr.

$C_{20}H_{14}BrNO_3$. Ber, C 60.60, H 3.53, Br 20.20.
Gef. » 60.72, » 4.11, » 20.47.

Diphenol-dibromisatin, $C_6H_2Br_2\langle{}^{NH}_{C}\rangle CO$, $C{<}(C_6H_4.OH)_2$,

aus Dibromisatin.

0.2106 g Sbst.: 0.1659 g AgBr.

$C_{20}H_{13}Br_2NO_3$. Ber. Br 33.45. Gef. Br 33.51.

Diphenol-monochlorisatin schmilzt bei 237—238°.

Diphenol-dichlorisatin: Schmp. 276—277°.

0.1430 g Sbst.: 0.1073 g AgCl.

$C_{20}H_{13}Cl_2NO_3$. Ber. Cl 18.39. Gef. Cl 18.35.

Das Diphenolisatin acetyliert sich mit Essigsäureanhydrid allein schlecht. Nach verlustreichem Umlösen entspricht das Hauptprodukt dem

Triacetyl-diphenolisatin, $C_{20}H_{12}(C_2H_3O)_3NO_3$,

welches man bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat fast sofort rein erhält.

Man löst die Verbindung erst in Chloroform und fällt mit niedrig siedendem Ligroin. Hierauf krystallisiert man aus Alkohol. Weiße, mikrokrystallinische Substanz vom Schmp. 201—202°. Leicht löslich in Benzol.

0.2008 g Sbst.: 0.5188 g CO_2, 0.0905 g H_2O. — 0.1804 g Sbst.: 0.4661 g CO_2, 0.0857 g H_2O. — 0.2218 g Sbst.: 6.2 ccm N (16°, 789 mm).

---

[1]) Der Name Diphenolisatin entspricht der heutigen Bezeichnungsweise wohl besser als Phenolisatin und soll daher weiterhin benutzt werden.

$C_{26}H_{21}NO_6$. Ber. C 70.43, H 4.74, N 3.16.
Gef. » 70.44, 70.48, » 5.05, 5.32, » 3.37.

Die Monoacetylverbindung würde erfordern: C 73.53, H 4.73, N 3.95.

0.5 g Phenolisatin gaben 0.66 g trocknes Acetat. Ber. Triacetat 0.70, Monoacetat 0.57.

Triacetyl-diphenolmonobromisatin, $C_{20}H_{11}Br(C_2H_3O)_3NO_3$. Schmp. 217°.

0.1800 g Sbst.: 0.3928 g CO_2, 0.0670 g H_2O. — 0.1800 g Sbst.: 0.0667 g AgBr.

$C_{26}H_{20}BrNO_6$. Ber. C 59.76, H 3.83, Br 15.32.
Gef. » *59.52*, » *4.13*, » *15.55*.

Di(?)acetyl-diphenoldibromisatin, $C_{20}H_{11}Br_2(C_2H_3O)_2NO_3$. Schmp. 237—238°.

0.1874 g Sbst.: 0.3546 g CO_2, 0.0556 g H_2O. — 0.1918 g Sbst.: 0.1296 g AgBr.

$C_{24}H_{17}Br_2NO_5$. Ber. C 51.12, H 3.04, Br 28.62.
Gef. » 51.60, » 3.31, » 28.75.

Vielleicht erschwert der Einfluß der beiden Bromatome den Eintritt der dritten Acetylgruppe.

Alle Phenolisatine geben in gleicher Weise aurinartige Farbstoffe, wenn man ihre kalte alkalische Lösung mit Ferricyankaliumlösung versetzt. Ähnlich, aber zu langsam und ohne weiteren Vorteil, wirkt nur Kaliumpersulfat. Jod in alkalischer Lösung gibt eine blauere Farbreaktion, die aber nicht weiter verfolgt wurde.

Die alkalischen Lösungen aller Phenolisatine werden beim Zusatz der Ferricyankaliumlösung augenblicklich prachtvoll kirschrot, aber ihre Farbe verblaßt an der Luft zusehends. Deshalb haben Baeyer und Lazarus diese Verbindungen nicht zu isolieren versucht. Wir fanden, daß die Schädigung weniger vom Ferricyankalium als vom Luftsauerstoff herrührt, und daß sie sich der Hauptsache nach schon beseitigen läßt, wenn man die Oxydation in mit Glasstöpseln verschlossenen Flaschen, am besten $^1/_4$—$^1/_2$-Literkolben mit engem Halse vornimmt, die man vor Sonnenlicht schützt. So ist hier überall gearbeitet worden.

Die Bildung der benzaurinartigen Farbstoffe würde nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{15}NO_3 + 2K_3FeCy_6 + 3KOH = C_{19}H_{14}NO_2 + 2K_4FeCy_6 + CO_2 + 2H_2O$$

auf 1 Mol. Phenolisatin 2 Mol. Ferricyankalium und 3 Mol. Kali erfordern; der aurinartige Farbstoff dagegen gemäß:

$$C_{20}H_{15}NO_3 + 4K_3FeCy_6 + 6KOH = C_{19}H_{14}NO_3K + 4K_4Cy_6Fe + KHCO_3 + 3H_2O.$$

4 Mol. Ferricyankalium und 6 Mol. Kali. Wir haben die Mengen des Oxydationsmittels vielfach variiert, aber ohne sichtbaren Erfolg, auch wenn man noch hinter den Zahlen der ersten Gleichung zurückbleibt, erhält man nicht die Benzaurine für sich und für die Farbstoffe keine wesentlich anderen Zahlen, als wenn man die Verhältnismengen der zweiten Gleichung benutzt. Ebenso haben wir die Zeitdauer der Reaktion von 1 bis zu 48 Stunden variiert, ohne eine wesentliche Änderung des Resultats.

Indessen ergab sich doch, daß bei Vermehrung des Oxydationsmittels bis auf die letzte Gleichung und gleichzeitig 20-stündiger Reaktionsdauer die Farbstoffe zu aschenhaltig ausfallen und sich schwerer reinigen. Am vorteilhaftesten erwies sich die Anwendung von $2^1/_2$—3 Mol. Ferricyankalium und 3—4 Mol. Alkali bei etwa 3-stündigem Stehen. Mit diesen Zahlen nicht zu weit herunterzugehen, mußten wir bestrebt sein, um möglichst alles Ausgangsmaterial umzuwandeln, da eine Trennung der Ausgangsverbindungen und ihrer Farbstoffe wegen sehr ähnlicher Löslichkeitsverhältnisse und weil sie nicht krystallisieren, sonst zu unsicher wird. Eine Trennung von der Ausgangssubstanz ist aber um so notwendiger, als die prozentischen Zahlen der Ausgangssubstanz und des zugehörigen Farbstoffs einander recht nahe liegen.

Für die Oxydation wurde die Substanz mit der oben angegebenen Menge, meist $^1/_{10}$-*n*. Alkali gelöst, auf + 3° bis + 5° abgekühlt und die Ferricyankaliumlösung in 5—6 Anteilen in $^1/_4$-stündigen Intervallen unter steter Abkühlung so zugesetzt, daß schließlich auf je 1 g Ausgangssubstanz ca. 200 ccm Lösung vorhanden waren. Nach $1^1/_2$—2-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird der Farbstoff durch Eingießen in Salzsäure unter Rühren gefällt, auf dem Filter sehr gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet.

Für den Farbstoff aus dem nichtsubstituierten Phenolisatin ergab sich eine brauchbare Reinigung in folgender Weise. Der vorgetrocknete Farbstoff wird in seinem 16—17-fachen Gewicht Eisessig gelöst und filtriert, wobei kleine Mengen Berliner Blau und bisweilen etwas Harz auf dem Filter zurückbleiben. Das Filtrat wird nun mit seinem $1^1/_2$—2-fachen Volumen rauchender Salzsäure versetzt, wobei ein Chlorhydrat des Farbstoffs in schönen, schweren, roten Flocken ausfällt, das man schnell auf ein gut laufendes gehärtetes Filter bringt und hier erst mit der gleichen Mischung von Eisessig und Salzsäure, dann mit durch immer mehr Wasser verdünntem Säuregemisch wäscht. Wie vergleichende Versuche zeigen, fällt unter diesen Umständen kein Phenolisatin aus, allerdings bleibt dabei auch ein Teil des Farbstoffs im Filtrat, aus dem es durch Wasser als ein unreiner Farbstoff nachträglich ausgefällt werden kann. Den ersten salzsauren Farbstoff spritzt man sofort von dem ersten Filter auf ein neues gehärtetes ab, da das erste nicht genügend haltbar bleibt, und wäscht ihn hierauf endgültig mit siedendem Wasser aus, bis das Filtrat säurefrei abläuft. Der salzsaure Farbstoff dissoziiert sich hierbei vollkommen und verliert jede Spur Säure; seine Farbe geht da-

durch von rot in orange über. Der Farbstoff wird dann auf dem Filter auf Filtrierpapierunterlagen bei gewöhnlicher Temperatur und dann für die Analyse bei 105° getrocknet. Die halogenierten Farbstoffe verhalten sich ähnlich, bis auf den zweifach gechlorten, der kein geeignetes Salz mehr bildet. Zu seiner Reinigung wurde nur partielle Fällung der eisessigsauren Lösung mit Wasser angewendet.

Die Farbstoffe bilden sich mit guter Ausbeute, haben aber natürlich keinerlei technischen Wert.

Die äußeren Eigenschaften dieser aurinartigen Farbstoffe sind bei allen dieselben. Amorphe, hochorange Pulver, in Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in kaltem Alkohol und in Eisessig, in Benzol unlöslich. Die tief kirschroten, alkalischen Lösungen (bei Aurin selbst viel gelbstichiger) zeigen Absorptionsstreifen, die als Einfluß der Aminogruppe beträchtlich näher nach D hin liegen als beim Aurin. Für die nichthalogenierte Grundsubstanz, die wir »Isatinrot« nennen wollen, liegt dieser Streifen von D bis 3/4 E hin, während der des gewöhnlichen Aurins von der Mitte zwischen D und E bis b reicht. Ebenso sind die Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure viel röter als beim gewöhnlichen Aurin. Für das zweifach gechlorte Isatinrot lag der Absorptionsstreifen in konzentrierter Schwefelsäure von der Mitte zwischen D und E bis zur Mitte zwischen F und G. Für gewöhnliches Aurin erstreckt er sich unter denselben Umständen von der Mitte zwischen G und F nach blau hin.

Die Analysen rühren immer von gesonderten Darstellungen her.

o-Amido-aurin. Isatinrot, $C_{19}H_{15}NO_3$.

I. 0.1788 g Sbst.: 0.4872 g CO_2, 0.0839 g H_2O. — II. 0.2085 g Sbst.: 0.5650 g CO_2, 0.0923 g H_2O. — III. 0.1969 g Sbst.: 0.5375 g CO_2, 0.0903 g H_2O. — IV. 0.1840 g Sbst.: 0.5012 g CO_2, 0.0817 g H_2O. — V. 0.1844 g Sbst.: 0.5077 g CO_2, 0.0840 g H_2O. — II. 0.1833 g Sbst.: 6.65 ccm N (18°, 781 mm).

$C_{19}H_{15}NO_3$.

Ber.	C 74.75,	H 4.92,	N 4.59.
Gef.	» 74.33, 73.99, 74.44, 74.28, 75.08,	» 5.25, 4.98, 5.13, 4.96, 5.10,	» 4.32.

IV und V über das Salzsäure-Salz gereinigt. Dagegen erfordert Amidobenzaurin die folgenden, im Kohlenstoff stark abweichenden Zahlen C 78.89, H 5.19, N 4.84.

Anzeichen für die gleichzeitige Anwesenheit von etwas Amidobenzaurin gaben die folgenden Zahlen, welche von der allerersten Ausscheidung stammen, welche die eisessigsaure Isatinrotlösung bei Zusatz von rauchender Salzsäure gibt.

0.1593 g Sbst.: 0.4493 g CO_2, 0.0760 g H_2O. — 0.1767 g Sbst.: 0.4937 g CO_2, 0.0866 g H_2O. — 0.1612 g Sbst.: 6.0 ccm N (20°, 759 mm),

Gef. C 76.94, 76.21, H 5.34, 5.49, N 4.27.

Vielleicht scheidet sich dieses salzsaure Salz hier zuerst aus, weil das Amidobenzaurin basischer ist als Amidoaurin.

2-Amido-5-brom-aurin, $C_{19}H_{14}BrNO_3$.

0.1915 g Sbst.: 0.4222 g CO_2, 0.0667 g H_2O. — 0.2018 g Sbst.: 0.4430 g CO_2, 0.0755 g H_2O. — 0.1740 g Sbst.: 0.3810 g CO_2, 0.0638 g H_2O. — 0.1785 g Sbst.: 0.0864 g AgBr. — 0.1758 g Sbst.: 0.0813 g AgBr. — 0.1685 g Sbst.: 0.0795 g AgBr.

$C_{19}H_{14}BrNO_3$.
Ber. C 59.37, H 3.65, Br 20.83.
Gef. » 60.12, 59.87, 59.70, » 3.89, 4.18, 4.08, » 20.56, 19.67, 20.08.
$C_{19}H_{14}BrNO_2$ erfordert dagegen: C 61.95, H 3.80, Br 21.74.

2-Amido-3.5-dibrom-aurin, $C_{19}H_{13}Br_2NO_3$.

0.1734 g Sbst.: 0.3188 g CO_2, 0.0610 g H_2O. — 0.1825 g Sbst.: 0.3376 g CO_2, 0.0545 g H_2O. — 0.1667 g Sbst.: 0.3069 g CO_2, 0.0562 g H_2O. — 0.1695 g Sbst.: 0.1349 g AgBr. — 0.1138 g Sbst.: 0.0928 g AgBr. — 0.1690 g Sbst.: 0.1376 g AgBr. — 0.1490 g Sbst.: 0.1197 g AgBr.

$C_{19}H_{13}Br_2NO_3$.
Ber. C 49.24, H 2.80, Br 34.55.
Gef. » 50.14, 50.64, 50.20, » 3.93, 3.34, 3.77, » 33.86, 34.69, 34.61, 34.16.

Auch hier weisen die Kohlenstoffzahlen auf eine Beimischung von etwas der benzaurinartigen Verbindung hin, welche erfordert C 51.00, H 2.91, Br 35.79.

2-Amido-5-chlor-aurin, $C_{19}H_{14}ClNO_3$.

0.1830 g Sbst.: 0.4497 g CO_2, 0.0714 g H_2O. — 0.1609 g Sbst.: 0.3926 g CO_2, 0 0627 g H_2O. — 0.1909 g Sbst.: 0.4718 g CO_2, 0.0763 g H_2O. — 0.1515 g Sbst.: 0.0602 g AgCl. — 0.1620 g Sbst.: 0.0685 g AgCl.

$C_{19}H_{14}ClNO_3$. Ber. C 67.16, H 4.12, Cl 10.44.
Gef. » 67.01, 66.54, 67.40, » 4.36, 4.36, 4.47, » 9.82, 10.43.
$C_{19}H_{14}NClO_2$ würde erfordern: C 70.57, H 4.30, Cl 10.97.

2-Amido-dichlor-aurin, $C_{19}H_{13}Cl_2NO_3$.

0.2089 g Sbst.: 0.4766 g CO_2, 0.0712 g H_2O. — 0.1657 g Sbst.: 0.1245 g AgCl.

$C_{19}H_{13}Cl_2NO_3$. Ber. C 60.98, H 3.46, Cl 18.96.
Gef. » 62.22, » 3.78, » 18.58.
$C_{19}H_{13}Cl_2NO_2$. Ber. » 63.71, » 3.63, » 19.53.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

510. C. Haslinger: Über die Einwirkung von Äthylamin auf Isatine.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 7. August 1907.)

Kürzlich machte Hr. Geheimrat Liebermann, dem ich auch die Anregung zu der nachstehenden Arbeit verdanke, darauf aufmerksam[1]), daß das Verhalten des Isatins und der substituierten Isatine gegen die einfachsten aliphatischen Ammoniake bisher noch ganz ungenügend bekannt sei. Während über die Einwirkung von aromatischen Aminen und Diaminen, sowie von Pyrrol und Piperidin auf die Isatine zahlreiche Arbeiten vorliegen, ist von aliphatischen Aminen nur das Amylamin[2]) — und zwar recht ungenügend — in seiner Einwirkung auf Isatin untersucht worden.

Zunächst habe ich das Verhalten des Äthylamins gegen Isatin und dessen Substitutionsprodukte zu studieren begonnen. Hierbei ergab sich sofort, daß schon bei Einwirkung von Äthylamin auf die Isatine in der Kälte drei verschiedene Arten von Verbindungen erhalten werden können, die sich scharf von einander unterscheiden, da die eine Art[3]) gelbe, die zweite farblose und die dritte grüne cantharidenglänzende Krystalle bildet. Vom Dibromisatin kann man durch Abänderungen der Darstellungsweise alle drei Arten von Verbindungen gewinnen; vom Isatin und Monobrom-isatin wurde bisher nur die gelbe und die weiße Verbindungsform erhalten.

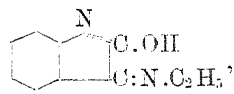
Die Reaktionen treten beim Übergießen der fein gepulverten Substanz mit bestimmten Mengen 33-prozentiger alkoholischer oder ebensolcher wäßriger Äthylaminlösung schon in der Kälte ein; in einem Falle — bei der Darstellung der weißen Substanz aus Dibrom-isatin — erwies sich ein weiteres Verdünnen mit Alkohol und gelindes Erwärmen als zweckmäßig. Die spezielle Darstellung folgt bei den einzelnen Verbindungen.

Alle drei Verbindungsklassen lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure, die gelbe mit roter bis rotvioletter, die grüne mit blauer Farbe; fügt man Wasser hinzu, so scheiden sich in beiden Fällen die betreffenden Isatine ab. Dagegen löst sich die weiße Substanz in konzentrierter Schwefelsäure farblos und wird aus dieser Lösung durch Wasserzusatz unverändert wieder ausgefällt. Rauchende Salzsäure gibt mit der gelben Art sofort eine rote Lösung; nach einigem

[1]) Diese Berichte **40**, 2497 [1907]. [2]) Ann. d. Chem. **144**, 53.

[3]) Zu dieser gehört auch das von H. Schiff (s. o.) dargestellte gelbe Amylimesatin.

Stehen schlägt die Farbe in orangegelb um, und die Isatine scheiden sich ab; auf die grüne Verbindung wirkt rauchende Salzsäure viel langsamer ein: nach einigen Stunden fällt das zugrunde liegende Dibromisatin in feinen Kryställchen aus. Die aus Dibromisatin und Äthylamin dargestellte weiße Substanz wird durch rauchende Salzsäure weder gelöst noch angegriffen; die aus Isatin erhaltene wurde jedoch schon in der Kälte mit schwach gelblicher Farbe gelöst.

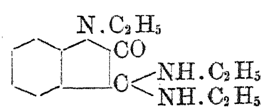
Isatin-β-äthylimid, 

,

erhält man, wenn man Isatin mit der gleichen Gewichtsmenge 33-prozentiger alkoholischer Äthylaminlösung übergießt; nach kurzer Zeit scheiden sich gelbe Kryställchen ab, die man auf Ton absaugt. Für die Analyse wurde die Substanz in wenig Chloroform gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Ligroin in Form feiner gelber Nädelchen gefällt. Mit verdünnten Säuren gibt die Substanz zunächst eine rote Lösung — wahrscheinlich bildet sich das betreffende Salz, — dann schlägt die Farbe in orange um, und es scheidet sich Isatin ab. Im Schmelzröhrchen erhitzt, schäumt die Verbindung bei ca. 152° auf und hinterläßt eine violette blasige Masse, die sich in Alkohol mit rotvioletter Farbe löst.

0.2012 g Sbst.: 0.5080 g CO_2, 0.1053 g H_2O. — 0.2037 g Sbst.: 28.95 ccm N (21.5°, 766 mm).

$C_{10}H_{10}N_2O$. Ber. C 68.92, H 5.76, N 16.09.
Gef. » 68.89, » 5.85, » 16.28.

Di-β-äthylamino-*N*-äthyl-pseudoisatin, 

,

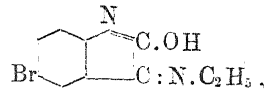
erhält man beim Übergießen von Isatin mit seinem vierfachen Gewicht 33-prozentiger, alkoholischer Äthylaminlösung. Nach einigem Stehen färbt sich die Lösung schön rotviolett, und bald scheiden sich weiße Kryställchen ab, die man durch schnelles Lösen in heißem Essigester und rasches Abkühlen umkrystallisiert. In trocknem Zustand hält sich die Substanz monatelang unverändert, dagegen zersetzt sie sich in Lösung selbst in der Kälte rasch unter Abspaltung von Äthylamin und allmählicher Braunfärbung. Auffallend ist ihre Beständigkeit gegen konzentrierte Schwefelsäure.

0.2069 g Sbst.: 0.5197 g CO_2, 0.1638 g H_2O. — 0.1525 g Sbst.: 21.98 ccm N (21°, 763 mm).

$C_{14}H_{21}N_3O$. Ber. C 68.01, H 8.50, N 17.00.
Gef. » 68.50, » 8.87, » 16.47.

Die Bildung dieser Substanz ist also nach folgender Gleichung erfolgt:

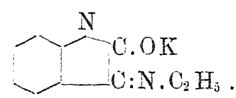
$$C_8H_5NO_2 + 3\,C_2H_5.NH_2 = C_{14}H_{21}N_3O + H_2O + NH_3.$$

Monobrom-isatin-β-äthylimid, 

wurde durch Übergießen von 1 g Monobromisatin mit 2 ccm 33-prozentiger, alkoholischer Äthylaminlösung dargestellt. Die Substanz zeigt die Farbe, dieselben Reaktionen und ähnliche Lösungsverhältnisse wie das gelbe Isatin-β-äthylimid; bei ca. 167° verwandelt sie sich unter Aufschäumen in eine violette, blasige Masse.

0.2088 g Sbst.: 0.1576 g AgBr. — 0.2167 g Sbst.: 20.42 ccm N (21°, 764 mm).

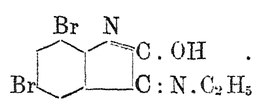
$C_{10}H_9BrN_2O$. Ber. Br 31.62, N 11.07.
Gef. » 32.12, » 10.79.

Kaliumsalz des Monobrom-isatin-β-äthylimids, 

Fügt man zu einer alkoholischen Lösung des Monobromisatinäthylimids tropfenweise wäßrige Kalilauge, so scheidet sich ein in feinen roten Nädelchen krystallisierendes Kaliumsalz ab; mit Wasser zerfällt es sofort in seine Komponenten.

0.2203 g Sbst.: 0.3289 g CO_2, 0.0646 g H_2O. — 0.2174 g Sbst.: 18.64 ccm N (21°, 763.5 mm). — 0.2173 g Sbst.: 0.1378 g AgBr. — 0.2610 g Sbst.: 0.0772 g K_2SO_4.

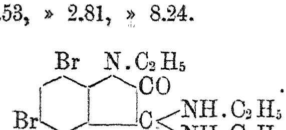
$C_{10}H_8BrN_2OK$. Ber. C 41.23, H 2.74, N 9.62, K 13.40.
Gef. » 40.72, » 3.29, » 9.81, » 13.28.

Dibrom-isatin-β-äthylimid, 

Übergießt man Dibromisatin mit 33-prozentiger, alkoholischer Äthylaminlösung (je 2 ccm für 1 g Dibromisatin), so erhält man das gelbe Dibromisatin-β-äthylimid. Es zeigt dieselben Eigenschaften wie die oben beschriebenen Analoga; der Zersetzungspunkt liegt höher, bei ca. 175°.

0.2126 g Sbst.: 0.2848 g CO_2, 0.0534 g H_2O. — 0.2167 g Sbst.: 15.50 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{10}H_8Br_2N_2O$. Ber. C 36.14, H 2.41, N 8.43.
Gef. » 36.53, » 2.81, » 8.24.

Di-β-äthylamino-N-äthyl-pseudodibromisatin, 

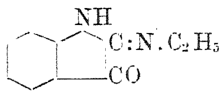
Die weiße Substanz läßt sich aus Dibromisatin gewinnen, wenn man 1 g Dibromisatin in 50 ccm Alkohol suspendiert, mit 2.5 g Äthylaminlösung über-

gießt und solange erhitzt, bis sich die Flüssigkeit eben rotviolett färbt. Kühlt man dann rasch ab, so schießen nach kurzer Zeit feine weiße, seidenglänzende Nädelchen an. Diese Substanz ist gegen Säuren und — im Gegensatz zu den aus Isatin bezw. Monobromisatin erhaltenen analogen Produkten — gegen Lösungsmittel außerordentlich beständig.

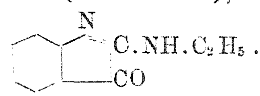
0.1977 g Sbst.: 0.2980 g CO_2, 0.0767 g H_2O. — 0.2123 g Sbst.: 19.52 ccm N (21°, 761.5 mm). — 0.2048 g Sbst.: 0.1874 g AgBr.

$C_{14}H_{19}Br_2N_3O$. Ber. C 41.48, H 4.69, N 10.37, Br 39.50.
Gef. » 41.11, » 4.35, » 10.49, » 39.89.

Dibrom-isatin-α-äthylimid (bezw. -amid),



oder



Läßt man Dibromisatin mit Äthylaminlösung längere Zeit stehen, so scheiden sich neben der weißen Substanz kleine, grüne, cantharidenglänzende Kryställchen ab. Diese Substanz läßt sich nur schwer von der viel leichter entstehenden weißen trennen. Es gelang schließlich in folgender Weise:

1 g Dibromisatin wurde mit 12 g 33-prozentiger, wäßriger Äthylaminlösung übergossen: es schieden sich bald die grünen Kryställchen ab; nach zweitägigem Stehen wurden sie abfiltriert und mit wenig Essigester nachgewaschen. Das unter den angegebenen Bedingungen gewonnene Präparat ist nur durch wenig weiße Substanz verunreinigt; man entfernt diese durch zweimaliges Auskochen des Rohprodukts mit etwas Essigester. Die grüne Substanz löst sich in Alkohol mit prachtvoll violettroter Farbe und kann daraus wieder krystallisiert erhalten werden. Andere Lösungsmittel nehmen sie kaum auf.

0.2068 g Sbst.: 0.2752 g CO_2, 0.0595 g H_2O. — 0.1942 g Sbst.: 13.80 ccm N (20°, 766 mm). — 0.1952 g Sbst.: 0.2194 g AgBr.

$C_{10}H_8Br_2N_2O$. Ber. C 36.14, H 2.41, N 8.43, Br 48.19.
Gef. » 36.29, » 3.13, » 8.19, » 47.85.

Die grüne Substanz ist, wie die Analyse zeigt, isomer zu der gelben; kommt der Äthyliminogruppe bei der letzteren die β-Stellung zu, so dürfte sie bei der grünen Verbindung die α-Stellung einnehmen.

Die drei analogen Substanzen (die gelbe, die weiße und die grüncantharidenglänzende) lassen sich auch vom Dichlorisation aus gewinnen.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

511. C. Liebermann: Über eine bei Verarbeitung von Cocainnebenalkaloiden auftretende Nebenbase.

(Eingegangen am 7. August 1907.)

Von der chemischen Fabrik Güstrow i. M. ging mir eine Base mit dem Anheimgeben ihrer näheren Untersuchung zu, welche sich bei der Verarbeitung größerer Mengen (13 kg) von Nebenalkaloiden des Rohcocains in kleiner Menge (20 g) vorgefunden hatte. Sie war aus den Rückständen der Ekgoninverunreinigung nach deren Durchschüttlung mit Benzol und Übersättigen der zurückbleibenden Flüssigkeit mit Ammoniak beim Ausschütteln mit Äther in diesen übergegangen und hieraus erhalten worden.

Die mir übergebene ölige Base erwies sich als fast rein. Bei der Destillation im Vakuum ging sie fast vollständig bei 132—137° unter 11—14 mm Druck über. Sie bildet ein stark alkalisches, farbloses Öl von sehr schwachem, an Pyridin erinnerndem Geruch, das bei —19° nicht erstarrt. Mit Wasser ist sie mischbar, die gesättigte Lösung trübt sich bei Handwärme. Spez. Gewicht bei $^{21^0}/_{4^0}$ 1.064. Stark linksdrehend: $\alpha_D = -51^0 55'$ im 1-dm-Rohr bei 19°. Die Base enthielt 66.78% Kohlenstoff, 8.72% Wasserstoff. Salzsäuresalz bildet weiße Nadeln, Schmp. 243°. Die saure wäßrige Lösung des letzteren fällt Platin- und Goldchlorid nicht unmittelbar, sondern erst beim Anregen mit Krystallen, die man beim Verdunsten und Reiben eines Tropfens der Lösung erhält. Das Goldsalz fällt in citronengelben Körnern, Schmp. 124° [gef. 36.83% Au; ber. für $C_{11}H_{17}NO_2.HCl.AuCl_3$: Au 36.86], das Platinsalz in silberglänzenden, weißgelblichen Nadeln, Schmp. 217°, mit 24.29% Pt [ber. für $(C_{11}H_{17}NO_2.HCl)_2, PtCl_4$: Pt 24.38]. Das schwerstlösliche Salz ist das gut krystallisierte Nkra gelbe Blättchen, Schmp. 168°.

$C_{11}H_{17}NO_2.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Ber. C 48.11, H 4.72, N 13.
Gef. » 48.45, » 5.11, » 13.

Hiernach hat die Base die Formel $C_{11}H_{17}NO_2$ (ber. gelb H 8.72) und könnte wohl Anhydroekgoninäthylester sein, zu, s zuerst Einhorn[1]), später Willstätter[2]) aus Anhydroekg... gestellt hat. Hiermit stimmt auch der Siedepunkt der Base ... ur Schmelzpunkt des Chlorhydrats und des Platinsalzes. Behufs ... Feststellung wurde daher die Base zur event. Verseifung einige ... mit Salzsäure (spez. Gewicht 1.125) gekocht. So wurde ... salz saure Salz einer neuen Base erhalten, welche sich im folgen... al... Anhydroekgonin erwies. Salzsäuresalz, Schmp. 241°, $C_9H_{13}NO_2.HCl$,

[1]) Diese Berichte **20**, 1225 [1887]. [2]) Ann. d. Chem. **317**, 234.

ber. Cl 17.42, gef. Cl 17.29. In Wasser leicht lösliches Platinsalz: $(C_9H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. ber. Pt 26.20, gef. Pt 25.71. Schmelzpunkt der Base 233—235°.

Da für den Anhydroekgoninäthylester einige der oben für die Nebenbase gemachten Angaben, speziell über ihre Drehungsrichtung und ihr Drehvermögen, bisher fehlen, so war noch nachzuweisen, ob es sich bei der Güstrower Base um Identität oder etwa um Isomerie oder Stereoisomerie handle. Ich habe daher zum Vergleich aus Anhydroekgonin nach Willstätter den Äthylester dargestellt. Er siedete bei 130—132° bei ca. 11 mm, polarisierte $\alpha_D = -51° 33'$, sein Platinsalz schmolz bei 217° und enthielt 23.78% Pt, und auch die Schmelzpunkte des Chlorhydrats, Aurats und Pikrats waren dieselben wie oben für die Nebenbase. In dieser liegt also Anhydroekgoninäthylester, völlig identisch mit dem schon bekannten, vor.

Daß Anhydroekgonin bei der Verarbeitung der Cocainnebenalkaloide als Nebenprodukt auftritt, vielleicht dabei aus Ekgonin entsteht, ist eine den Cocainfabrikanten lange bekannte und von ihnen bedauerte Tatsache, weil sich aus Anhydroekgonin, des fehlenden Hydroxyls wegen, Cocain nicht aufbauen läßt. Der hier als Nebenbase nachgewiesene Äthylester stammt wohl nicht unmittelbar aus der Pflanze, sondern ist wohl erst bei der Aufarbeitung aus dem Anhydroekgonin durch Verestern entstanden. Dafür spricht namentlich das Auftreten des Äthylesters, da in der natürlichen Cocaingruppe, wie meist bei den Alkaloiden, nur die Methylester auftreten, während bei der Aufarbeitung, die mit Äthylalkohol und Salzsäure geschieht, selbstverständlich Äthylester entstehen müssen.

Bei dieser Arbeit habe ich mich der Unterstützung der HHrn. Dr. S. Lindenbaum und Dr. R. Krauss zu erfreuen gehabt.

---

512. Richard Meyer und Karl Marx: Zur Konstitution der Phthaleinsalze.

[Aus dem Chem. Laborat. der Techn. Hochschule zu Braunschweig.]

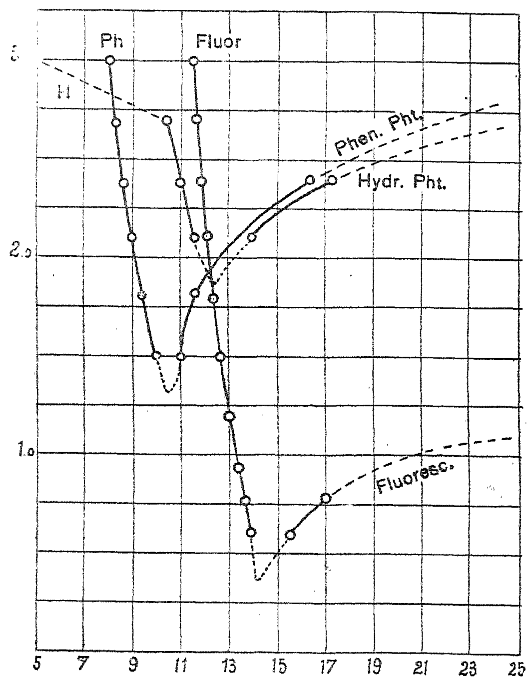
(Eingegangen am 9. August 1907.)

In Rücksicht auf den Schluß des Sommersemesters sei es gestattet, die folgenden Beobachtungen vorläufig kurz mitzuteilen; ein ausführlicherer Bericht soll später folgen.

1. Nachdem uns vor kurzem die Darstellung eines chinoiden, gelb gefärbten Alkyläthers aus dem Tetrabromphenolphthaleinsilber gelungen war, haben wir nun auch einen solchen Äther aus dem Phenolphthalein selbst dargestellt, und zwar mittels des festen Kalium-

salzes. Dieser Äther, dessen Analysen zu der Formel $C_{20}H_{12}O_2 . (OC_2H_5)_2$ führten, gleicht durchaus dem früheren. Er ist intensiv gelb und lagert sich beim Umkrystallisieren in den beständigeren farblosen Lactonäther um. Letzterer schmilzt bei 118—120°. Der Schmelzpunkt des gelben Äthers lag zwischen 98—104°; offenbar enthielt dieses Produkt aber schon eine gewisse Menge der isomeren Verbindung.

2. Wir haben die Alkalisalze des Phenolphthaleins, des Hydrochinonphthaleins und des Fluoresceins in neutraler wäßriger Lösung einem vergleichenden spektrometrischen Studium unterworfen, indem wir die Lage und Breite der Absorptionsstreifen



für verschiedene Konzentrationen bestimmten, in derselben Weise wie es Hartley bei so vielen anderen Stoffen getan hat. Während die Spektren der 3 Phthaleine bei annähernd gleicher Konzentration, ebenso wie ihre Färbungen, ein sehr verschiedenes Aussehen darbieten, erweisen sich die Kurven, welche man erhält, wenn man die Wellenlängen der absorbierten Lichtarten als Funktion der Konzentration darstellt, durchaus ähnlich.

In dem vorstehenden Diagramm sind die Logarithmen der Konzentrationen als Ordinaten, die Skalenteile unseres Spektrometers als

Abszissen aufgetragen. Der Skalenteil 5 entspricht ungefähr dem äußersten Rot, während das Violett sich etwa bis zum Skalenteil 24 erstreckt. Wie man sieht, verlaufen die Kurven des Phenol- und Hydrochinonphthaleins ziemlich nahe bei einander; die Kurve des Fluoresceins hat eine andere Lage, ihr Verlauf zeigt aber einen durchaus analogen Charakter.

Die großen Unterschiede im Verhalten des Fluoresceins gegenüber dem der beiden anderen Phthaleine, welche uns bisher davon zurückhielten, den Salzen der letzteren dieselbe chinoide Konstitution zuzuschreiben, wie denen des Fluoresceins, sind daher nicht prinzipieller, sondern gradueller Natur. Allerdings ist dieser Gradunterschied ein sehr bedeutender. Er wurde bisher vielfach entweder übersehen, oder wohl als solcher bezeichnet, aber nach unserer Meinung auf nicht genügender experimenteller Grundlage. Diese glauben wir durch unsere Feststellungen, in Übereinstimmung mit den jüngsten Forschungsergebnissen Ad. Baeyers[1]), nun gegeben zu haben.

Waldmühle bei Braunlage im Harz, August 1907.

---

513. P. Jannasch und W. Jilke: Über die quantitative Verflüchtigung der Phosphorsäure aus ihren Salzen in einem mit Tetrachlorkohlenstoff beladenen Chlorstrome.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 10. August 1907.)

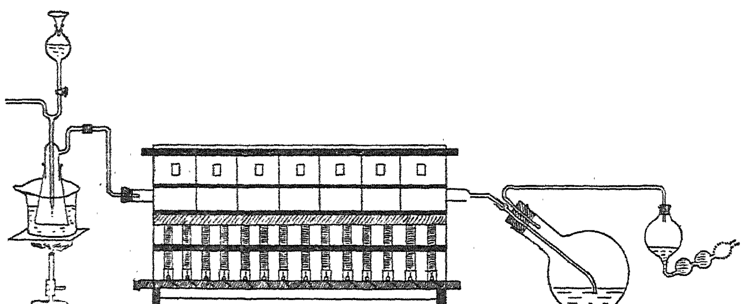
Im vorigen Jahre berichtete der eine von uns zusammen mit Dr. E. Heimann[2]) über die quantitative Verflüchtigung der Phosphorsäure aus Phosphaten in einem Chlorstrome, nach deren inniger Mischung mit Kohlenstoff durch Erhitzung mit Zuckerlösung und konzentrierter Schwefelsäure in der sogen. Glasschliffente[3]). Die in dieser Richtung neuerdings mit W. Jilke fortgesetzten Versuche erzielten die ersten Vereinfachungen der neuen Methode dadurch, daß wir die Verkohlung in einem großen Kaliglasschiffchen vornahmen und darin die Destillation der Phosphorsäure im Kaliglasrohr und auf dem Verbrennungsofen durch Chlor vornahmen. Schließlich wurde eine große Anzahl von Versuchen unternommen, die Verflüchtigung der Phosphorsäure ohne die gleichzeitige Mitwirkung von Kohlenstoff in einfacher und glatter Weise zu bewerkstelligen. Es gelang uns das erst auf Grund zahlreicher Beob-

---

[1]) Ann. d. Chem. **354**, 152. [2]) Diese Berichte **39**, 2625 [1906].

[3]) P. Jannasch, Prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse, II. Aufl.

achtungen und Zeit kostender. mühevoller Experimente, worüber später Hr. Jilke Näheres mitteilen wird. Zur Ausführung unserer neuen Methode benutzen wir den in untenstehender Figur skizzierten Apparat: Der zur Chlorentwicklung dienende, abbildlich nicht wiedergegebene Teil des Apparates besteht aus einem 2 oder 3 l fassenden Rundkolben, einer davon linksseitig angebrachten, dreifach tubulierten Flasche, deren Füllung mit Natronlauge zur Absorption des Chlors bestimmt ist, wenn man den Versuch zu unterbrechen wünscht, und einem vor dem Tröpfelkölbchen stehenden Waschzylinder mit konzentrierter Schwefelsäure. Das Chlor wird entwickelt aus 200 g Kaliumpermanganat und konzentrierter roher Salzsäure, die man tropfenweise auf das trockne Salz fließen läßt. Mit dieser Menge Kaliumpermanganat kann man eine über 6 Stunden dauernde reguläre Chlorentwicklung erzielen. Während der ersten 3 Stunden geht die Reaktion in der Kälte vor sich, die 3 folgenden Stunden erwärmt man den Kolben gelinde mit Hilfe eines Mikrobrenners.



Das auf die Schwefelsäure-Waschflasche folgende Erlenmeyer-Kölbchen dient zur Verdampfung des Tetrachlorkohlenstoffs. Es wird im Wasserbade (Becherglas) auf einem über einem Fletcher-Brenner liegenden Asbestteller 85—95° hoch erwärmt. Den Tetrachlorkohlenstoff, welcher sich in einem tropftrichterförmigen Aufsatze befindet, lasse man ganz langsam in das Kölbchen tropfen, so daß der Verbrauch während einer 4-stündigen Destillation etwa 200 g beträgt. Man achte bei der Konstruktion des Tropftrichter-Aufsatzes darauf, daß die Flüssigkeitssäule des Tetrachlorkohlenstoffs einen genügenden Druck über den der Vorlageflüssigkeit hat.

Der benutzte Verbrennungsofen hat eine Länge von ½ m, der nicht verjüngte Teil des Verbrennungsrohres 60 cm. Das zur Aufnahme der Substanz bestimmte Platinschiffchen war ca. 5 cm lang. Es befindet sich während der Destillation ungefähr in der Mitte des Ofens. Diesen erhitze man für den Versuch so hoch, als es die Kali-

glasröhre, ohne sich aufzublähen, gestattet. Indessen geht die Reaktion auch schon bei niedrigerer, dunkler Rotglut quantitativ von statten, beansprucht aber alsdann eine etwas längere Zeitdauer.

Der verjüngte und stumpfwinklig umgebogene Teil des Verbrennungsrohres steht durch einen Schliff mit dem in die erste Vorlagenflüssigkeit (200 ccm Wasser und 50 ccm verdünnte Salpetersäure) mündenden Glasröhre in Verbindung. Die zweite Vorlage besteht aus einer in der Zeichnung gekürzten 10-Kugeltreppe, die, mit 50 ccm Wasser gefüllt, eine solche Neigung zur Horizontale besitzt, daß die Verjüngung hinter der 8. Kugel beim Durchstreichen des Gasstromes noch durch Wasser gesperrt wird.

Die Dauer der Destillation für die quantitative Verflüchtigung der Phosphorsäure aus Ammonium- und Magnesiumphosphat betrug $4^1/_2$ Stunden. Bei Anwendung von Ammoniumphosphat treibt man das sich anfänglich bildende Sublimat von Ammoniumchlorid mit der Fächelflamme gleich nach seiner Entstehung bis hinter den Schliff. Nach Beendigung der Destillation erhitzt man die ausmündenden Teile des Verbrennungsrohres und den Schliff mit der Fächelflamme, nachdem man mit dem Zutropfenlassen von Tetrachlorkohlenstoff aufgehört hat, einige Zeit nur im Chlor- bezw. in einem Kohlensäurestrome, ohne dabei auf eine Weitertreibung der geringen in der Röhre angesammelten Chlorplatinmengen bedacht zu sein.

Die Vorlagenflüssigkeiten werden nunmehr quantitativ in einer Porzellanschale gesammelt, zunächst bis zur Verflüchtigung des Tetrachlorkohlenstoffs gelinde erhitzt und am Ende eingedampft, bis die sirupartige Lösung keine Volumabnahme mehr zeigt. Diesen Rückstand verdünnt man schließlich, filtriert und bestimmt die vorhandene Phosphorsäure nach der Molybdänmethode.

Analysen.

I. Verflüchtigung der Phosphorsäure im Ammoniumphosphat.

0.3351 g Ammoniumphosphat lieferten im Destillate 0.3016 g $Mg_2P_2O_7$ = 57.38 % P_2O_5 (Theorie = 57.57 %). Im Platinschiffchen, das wir mit Salpetersäure ausgekocht hatten, war nicht eine Spur von Phosphorsäure zurückgeblieben.

Von dem besonders analysierten Ammoniumphosphat gaben 0.3277 g = 0.2959 g $Mg_2P_2O_7$ = 57.57 % P_2O_5.

II. Verflüchtigung der Phosphorsäure im Magnesiumphosphat.

1. Analyse. — 0.3306 g Magnesiumphosphat gaben 0.2068 g $Mg_2P_2O_7$ = 39.88 % (Theorie = 39.37 %). Die bei diesem ersten Versuche noch im

Schiffchen verbliebene Phosphorsäure lieferte 0.0008 g $Mg_2P_2O_7 = 0.0005$ g $= 0.16$ %.

2. Analyse. — 0.3140 g Magnesiumphosphat lieferten 0.1940 g $Mg_2P_2O_7$ $= 39.39$ % (Theorie $= 39.37$ %). Der Rückstand im Platinschiffchen, in kochender Salpetersäure gelöst, zeigte mit Molybdänlösung keine Spur von Phosphorsäure mehr.

Die Sonderanalyse des zur Abdestillation der Phosphorsäure angewandten Salzes gab für 0.3164 g $= 0.1954$ g $Mg_2P_2O_7 = 39.37$ %.

Wir bemerken am Schluß noch, daß freie Phosphorsäure bezw. die Ammoniumphosphate keineswegs die Glühbeständigkeit zeigen, welche man ihnen gemäß den Literaturangaben zuzuschreiben gewöhnt ist. Ammoniumphosphat verdampft in der Höhlung des Platintiegeldeckels über der vollen Bunsen-Flamme mit Leichtigkeit. Wir haben in unserem Apparat Ammoniumphosphat nur im Kohlensäurestrome quantitativ verflüchtigt. Diese überdestillierte Phosphorsäure ist aber nicht quantitativ bestimmbar, weil sie das Glasrohr zersetzt und sich förmlich in dasselbe hineinfrißt. Bei unserer neuen Methode dagegen erfolgt eine tadellose, glatte Überdestillation der Phosphorsäure in die Vorlagen ohne jedwede Abscheidung von Kohlenstoff in dem Verbrennungsrohr.

Unsere Versuche werden zunächst mit Calciumphosphat und den Alkaliphosphaten fortgesetzt. Auch haben wir uns Schiffchen aus Quarz, von Heraeus in Hanau, und solche aus Gaskohle zu weiteren Versuchen verfertigen lassen.

Desgleichen beschäftigen wir uns mit der Herstellung der Phosphorsäureester behufs deren quantitativer Verflüchtigung.

Heidelberg, im August 1907.

---

514. Th. Weyl: Reduktionen mit amorphem Phosphor. III. Einwirkung von amorphem Phosphor und Salzsäure von 1.19 spez. Gewicht auf Nitrobenzol[1]).

(Eingegangen am 29. Juli 1907.)

Die dieser Mitteilung zugrunde liegenden Versuche habe ich S. 3609 ff. zusammengestellt. Unter gewöhnlichem Druck ist die Einwirkung von Phosphor und Salzsäure auf Nitrobenzol bei 100°, ja selbst bei 140° eine sehr geringe, da Basen nur spärlich gebildet werden (Vers. I). Auch bei einer Atmosphäre Überdruck (Vers. II) entstanden nur kleine

[1]) Siehe diese Berichte **39**, 4340 [1906]; **40**, 970 [1907]. Über die Entwicklung von Phosphorwasserstoff aus amorphem Phosphor bei Gegenwart von Säure vergl. diese Berichte **39**, 4340 [1906].

Mengen von Basen. Dagegen waren im Autoklaven, bezw. im geschlossenen Rohre bei 140—160° reichliche Mengen von Basen gebildet worden. Unter diesen Basen ließ sich neben Anilin auch das feste *p*-Chlor-anilin in guter Ausbeute nachweisen. In Versuch V entstand es zu 47, in Versuch X zu 75 % des in Reaktion getretenen Nitrobenzols. Es war also Chlor in den Kern eingetreten.

Zur Erklärung dieser auffallenden Reaktion habe ich zunächst Anilin mit Phosphor und Salzsäure von 1.19 spez. Gewicht im offenen Gefäß auf 100°, dann im Bombenrohr auf 140°, 170° und zuletzt auf 190—220° je zehn Stunden erhitzt, aber niemals das *p*-Chloranilin erhalten[1]). Dann führte ich den gleichen Versuch mit dem *p*-Chlor-nitrobenzol aus. Der Erfolg blieb ein negativer. Dagegen entsteht *p*-Chlor-anilin durch Einwirkung von Salzsäure auf Phenylhydroxylamin und auf Nitrosobenzol, wie Hr. Bamberger angibt[2]). Da die beiden genannten Stoffe bei Einwirkung von Phosphor und Salzsäure auf Nitrobenzol sich sehr wohl als Zwischenprodukte der Reaktion bilden können, wird die Entstehung des *p*-Chloranilins ohne Zwang auf diese Zwischenprodukte bezogen werden können.

Experimentelles.

Versuche über die Einwirkung von rotem Phosphor und Salzsäure von 1.19 spez. Gewicht auf Nitrobenzol[3]).

Versuch I: 50 Nitrobenzol, 25 Phosphor, 25 HCl. Offener Kolben im Ölbad von 135—140°, 22 Stunden. Resultat: 3.5 g Anilin und 41 g unverändertes Nitrobenzol. Versuch II: 10 Nitrobenzol, 10 Phosphor, 25 HCl, 10 Stunden in verschlossener Selterwasserflasche bei 100° im Wasserbad. Nur Spuren Anilin gebildet. Versuch III: 25 Nitrobenzol, 50 Phosphor, 25 HCl, 12 Stunden im Autoklaven bei 130°. Resultat: 8 g Basen, 15 g unverändertes Nitrobenzol 80 % des in Reaktion getretenen Nitrobenzols in Anilin verwan-

---

[1]) Es wurden erhitzt a) im Ölbade bei 140° unter Rückfluß 5 Stunden: 10 g salzsaures Anilin, 10 g Phosphor, 50 g HCl von 1.19 spez. Gewicht. — b) im Bombenrohr: je 10 g salzsaures Anilin, 5 g Phosphor, 10 g HCl von 1.19 spez. Gewicht auf 140°, 170°, 190—200° je 10 Stunden lang. Beim Öffnen der Röhren geringer Druck, aber reichlich PH_3. In dem auf 220° erhitzten Rohr war der PH_3 selbstentzündlich.

[2]) Bamberger, diese Berichte **32**, 217 [1899]. — Viertelj. d. Naturforsch. Ges. zu Zürich, 41. Bd., 2. Teil, S. 176, 182. — Büsdorf, Über Nitrosobenzol. Inaug.-Dissert. Basel 1897. S. 69 ff.

[3]) Es kam nur der dunkelrote, nicht der hellrote Phosphor zur Anwendung.

delt. Versuch IV wie Nr. III. Ausbeute: 8.3 g Basen, 14 g unverändertes Nitrobenzol. 75 % des in Reaktion getretenen Nitrobenzols in Basen verwandelt. Versuch V: 50 Nitrobenzol, 80 Phosphor, 50 HCl, 100 Wasser. Resultat: 24 g Basen, darunter 14.2 g *p*-Chloranilin = 47 % des in Reaktion getretenen Nitrobenzols. Ferner 20 g unverändertes Nitrobenzol. Versuch VI: 40 Nitrobenzol, 10 Phosphor, 20 HCl, 20 Wasser auf 2 Einschmelzrohre verteilt. 8 Stunden bei 150°. Resultat: 5 g Basen, darunter 0.8 g *p*-Chloranilin. Versuch VII wie Nr. VI, aber 15 Stunden Bombenrohr bei 160—180°. Resultat: 14.2 g Basen, darunter 2 g *p*-Chloranilin. Versuch VIII wie Nr. VI und VII, aber 16 Stunden Bombenrohr bei 200°. Resultat: 13.4 g Basen. Versuch IX: 80 Nitrobenzol, 20 Phosphor, 40 HCl auf 4 Röhren verteilt. 15 Stunden im Bombenrohr bei 160—170°. Resultat: 12 g Basen, darunter 5 g *p*-Chloranilin. Ferner 67 g unverändertes Nitrobenzol. 92 % des in Reaktion getretenen Nitrobenzols sind in Basen, davon 38 % in *p*-Chloranilin verwandelt. Versuch X: 40 Nitrobenzol, 20 Phosphor, 40 HCl auf 4 Röhren verteilt, 20 Stunden im Bombenrohr bei 150°. Resultat: 12 g Basen, nur *p*-Chloranilin, ferner 24 g unverändertes Nitrobenzol. 75 % des in Reaktion getretenen Nitrobenzols sind in *p*-Chloranilin verwandelt[1]).

Isolierung der Basen. Das saure Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert und hierdurch unverändertes Nitrobenzol abgeschieden, welches gewogen wurde. Das nach dem Alkalisieren mittels Wasserdampf erhaltene Destillat enthielt die Basen. Sie wurden in Äther aufgenommen, getrocknet und gewogen. In den Versuchen V und X schied sich eine feste Base zum großen Teil bereits im Kühler aus, der Rest wurde durch starke Abkühlung des vom Äther befreiten Basengemisches gewonnen. Bisweilen blieb aber die feste Base im Basengemisch gelöst. Ihre Abscheidung gelang jedoch stets bei der Fraktionierung des Basengemisches im Vakuum (S. 3612).

Die rohe, feste Base wurde mit Ligroin abgespült, in heißem, 50-prozentigem Alkohol gelöst und daraus bei starker Abkühlung in rhombischen Prismen gewonnen. Bisweilen tritt die Krystallisation zögernd ein, sie läßt sich dann aber leicht durch Impfung hervorrufen. Schmp. 68—69°. Die destillierte Base[2]) schmilzt bei 71°. Sdp.

---

[1]) Die Anwendung des Autoklaven führte in zwei Fällen zu unliebsamen Störungen, da trotz vorsichtiger Heizung Phosphor aus dem Sicherheitsventil herausgeschleudert wurde und in Brand geriet. Die Reaktion war also zu stürmisch verlaufen. Vielleicht lassen sich derartige Zwischenfälle bei Anwendung von Apparaten vermeiden, die mit Rührvorrichtung versehen sind. Mir standen solche Einrichtungen leider nicht zur Verfügung.

[2]) Nach Mills (Ann. d. Chem. **176**, 355 [1875]) liegt der Schmelzpunkt der aus Acetanilid durch Chlorierung dargestellten und durch Fraktionierung gereinigten Substanz bei 69.69°. Beilstein und Kurbatow (Ann. d. Chem. **176**, 29 [1875]) finden den Schmelzpunkt bei 69—70°, nach dem Sublimieren bei 70—71°.

223.5° bei 766 mm. 105° bei 18 mm[1]). Ein von Kahlbaum bezogenes Präparat zeigte die gleichen Schmelz- und Siedepunkte. Die in Aceton gelöste Base gab mit Chlorkalklösung eine schmutzige Braunfärbung, keine Violettfärbung[2]). Aus Äther krystallisiert das *p*-Chloranilin in sechsseitigen Tafeln. Für die Analyse wurde die Base im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2178 g Sbst.: 0.4528 g CO_2, 0.0999 g H_2O. — 0.1685 g Sbst.: 16 ccm N (19°, 763 mm). — 0.2045 g Sbst.: 0.2273 g AgCl (Carius).

C_6H_6ClN. Ber. C 56.47, H 4.7, N 10.9, Cl 27.8.
Gef. » 56.70, » 5.0, » 10.9, » 27.5.

p-Chlor-acetanilid. 1.5 g *p*-Chloranilin wurden mit 6 g Essigsäureanhydrid und einigen Körnchen geschmolzenen, essigsauren Kaliums am Rückflußkühler 4 Minuten gekocht. Nach dem Erkalten wird das unverbrauchte Anhydrid vom krystallinischen Rückstand abgegossen und dieser auf Ton gestrichen. Die weiße Masse wird in heißer, 25-prozentiger Essigsäure gelöst und scheidet sich aus dieser beim Erkalten in langen, weißen Nadeln ab. Diese werden in wenig 95-prozentigem Alkohol kalt gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in langen, weißen Nadeln gewonnen. Sie sind leicht in kaltem Chloroform löslich. Schmp.[3]) 179—180°. Die Krystalle sublimieren zwischen 115° und 120° und werden für die Analyse bei 100° getrocknet.

---

[1]) Siedepunkt nach Beilstein und Kurbatow (Ann. d. Chem. **176**, 29 [1875]) bei 230—231°.

[2]) Über das Verhalten des Anilins und der 3 Chloraniline zu Chlorkalk, und zwar a) der Lösung der Basen in Wasser, b) der Lösung in Aceton, berichtet nachfolgende Tabelle:

		Base in Wasser	Base in Aceton
o-Chloranilin	bezogen von Kahlbaum	nichts	schwach gelblich, Reaktion tritt langsam ein
m- »	bezogen von Kahlbaum	nichts	gelb bis gelbbraun
p- »	bezogen von Kahlbaum	rotbraun	rotbraun
p- »	aus Nitrobenzol + Phosphor + HCl	rotbraun	rotbraun
Anilin		purpurviolett	gelb

Das *p*-Chloranilin wird in heißem Wasser gelöst und dann unter starkem Schütteln schnell abgekühlt. Man erhält so eine zur Vornahme der Reaktion geeignete Emulsion.

[3]) Der Schmelzpunkt des *p*-Chlor-acetanilids erhöht sich durch weiteres Umkrystallisieren aus heißer, 25-prozentiger Essigsäure auf 182°. Vergl. S. 3612 unter Fraktion III. Nach Beilstein und Kurbatow (Ann. d. Chem. **182**, 98 [1876]) liegt der Schmelzpunkt bei 172.5°.

0.1655 g Sbst.: 12.2 ccm N (21°, 762 mm).

$C_6H_4Cl.NH(CH_3CO)$. Ber. N 8.2. Gef. N 8.4.

Bei gemeinsamer Fraktionierung der flüssigen Basen von Versuch IV, V, VIII und IX wurden folgende Resultate erhalten. Summe der Basen 28.9 g. Fraktion I bei 83—85° und 15 mm 13.7 g. Fraktion II bei 85—90° und 15 mm 2.9 g. Fraktion III bei 91—100° und 15 mm 5.1 g. Fraktion IV bei 105—110° und 15 mm 5.0 g, wird fest beim Erkalten. Summe = 26.7 + Kolbeninhalt (fest) 2.0 = 28.7 g.

Fraktion I bestand aus Anilin (Sdp. 181—182°, Überführung in Acetanilid vom Schmp. 112°, mit Chlorkalk blauviolett).

Fraktion II. Das chlorhaltige Acetylprodukt zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 25-prozentiger Essigsäure den konstanten Schmp. 177°. Für eine Analyse reichte der Vorrat leider nicht aus.

Fraktion III schied bei längerem Verweilen im Eiskochsalzgemisch eine feste Base aus, die durch Absaugen auf Ton von etwas beigemengtem Öl befreit und dann acetyliert wurde. Das erhaltene Rohprodukt wurde dreimal aus heißer, 50-prozentiger Essigsäure umkrystallisiert. Die weißen Nadeln lösten sich leicht in kaltem Alkohol, Äther, Aceton und Schwefelkohlenstoff. Sie zeigten den konstanten Schmp. 182° und bestanden aus *p*-Chlor-acetanilid[1]). Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0.1638 g Sbst.: 0.3430 g CO_2, 0.0714 g H_2O. — 0.1750 g Sbst.: 13 ccm N (22°, 765 mm).

$C_6H_4Cl.NH(CH_3CO)$. Ber. C 56.6, H 4.6, N 8.2.
Gef. » 57.1, » 4.8, » 8.4.

Fraktion IV und der beim Erkalten fest gewordene Inhalt des Fraktionierkolbens bestanden gleichfalls aus *p*-Chloranilin. Dieses wurde durch Vergleich mit dem *p*-Chloranilin festgestellt, dessen Eigenschaften S. 3611 mitgeteilt sind.

515. Kurt Arndt: Die elektrolytische Dissoziation geschmolzener Salze.

(Eingegangen am 29. Juli 1907.)

Hr. Richard Lorenz erhebt gegen meine Annahme, daß die geschmolzenen einwertigen Salze vollständig in Ionen zerfallen seien, einige Einwände. Ich will im folgenden diese Einwände widerlegen.

Zuerst behauptet Lorenz, man könne aus der Beobachtung, daß der Dissoziationsgrad des Metaphosphats unabhängig von der Verdünnung ist, mit demselben Rechte folgern: der Elektrolyt ist zu 50 % oder zu 0.1 % dissoziiert. Nun ist aber der Zerfall von $NaPO_3$

[1]) Vergl. die Anmerkung 3 auf S. 3611.

in die Ionen $Na^{\cdot}$ und PO_3' ein Vorgang, der mit einer Vermehrung der Molekülzahl verbunden ist, also durch Verdünnung vergrößert wird[1]). Die Dissoziation muß also mit der Verdünnung zunehmen. Andererseits fand ich, daß der Dissoziationsgrad α konstant ist. Ich sehe aus diesem Zwiespalt den einfachsten Ausweg in der Annahme, daß schon bei der höchsten gemessenen Konzentration (100 %) der Elektrolyt so gut wie vollständig zerfallen ist.

Man könnte freilich auch annehmen, daß die Spaltung ohne Vermehrung der Molekülzahl erfolge, z. B. in der Weise:

$$2NaPO_3 = Na_2^{\cdot\cdot} + P_2O_6'';$$

indessen erscheint mir diese Annahme sehr willkürlich.

Daß zwischen dem Natriummetaphosphat und dem Borsäureanhydrid eine chemische Reaktion gerade in der heimtückischen Weise stattfände, so daß Schritt für Schritt beim Verdünnen die Zunahme von λ durch eine Abnahme von η ausgeglichen wird, diese Annahme erscheint mir gleichfalls unwahrscheinlich.

Wenn drittens Lorenz behauptet, im Falle völliger Dissoziation müsse die innere Reibung η in aller Strenge der Leitfähigkeit λ umgekehrt proportional sein und für alle Salze das Produkt $\lambda.\eta$ denselben Zahlenwert haben, so nimmt er einen engeren Zusammenhang zwischen der inneren Reibung und der Leitfähigkeit an, als wohl im allgemeinen zulässig ist. Ich beabsichtige demnächst, an Hand eines besonders geeigneten Beobachtungsmateriales die Frage dieses Zusammenhanges in der Zeitschrift für Elektrochemie ausführlich zu erörtern. Hier möchte ich nur auf folgende Punkte aufmerksam machen:

Ist das geschmolzene Salz tatsächlich vollständig in Ionen zerfallen, so reiben sich bei Stromdurchgang die Kationen, die zur Kathode wandern, gegen die Anionen, die den entgegengesetzten Weg zur Anode einschlagen. Es kommt also hier für die Leitfähigkeit der Reibungskoeffizient von Kationen gegen Anionen in Betracht, den ich mit η_1 bezeichnen will.

Lassen wir dagegen einen Senkkörper in der Schmelze fallen oder die Flüssigkeit aus einer engen Röhre ausfließen, so reiben sich sowohl Kationen gegen Anionen, wie Kationen gegen Kationen und drittens Anionen gegen Anionen. Die innere Reibung η ist also in diesem Falle eine Funktion dreier Reibungskoeffizienten η_1, η_2 und η_3.

Nur in dem Falle, daß η und η_1 einander proportional sind, gilt der von Foussereau aufgestellte Satz, daß der elektrische Widerstand einer Schmelze proportional ihrer inneren Reibung ist. In der Tat

[1]) Ebenso wie z. B. die Spaltung der Kohlensäure $2CO_2 = 2CO + O_2$ durch Verdünnen erhöht wird.

gilt dieser Satz, wie ja auch aus den von Lorenz mitgeteilten Zahlen hervorgeht, oft mit großer Annäherung.

Ein Beispiel möge meine Ansicht erläutern. An Stelle der Kationen denke ich mir kleine Stäubchen von Bronze und an Stelle der Anionen kleine Schweißeisenteilchen. Dann ist

$$\eta_1 \text{ (Bronze gegen Eisen)} = 0.16,$$
$$\eta_2 \text{ (» » Bronze)} = 0.20,$$
$$\eta_3 \text{ (Eisen » Eisen)} = 0.44.$$

Setzen wir nun $\eta = \frac{1}{3}(\eta_1 + \eta_2 + \eta_3)$, so wird

$$\eta = 0.27,$$

während $\eta_1 = 0.16$ ist.

Beide Reibungen sind also in diesem Beispiele sehr verschieden von einander.

Charlottenburg, den 27. Juli 1907.

516. A. Gutmann: Über die Einwirkung von Laugen auf Tetrathionate.

[IV. Mitteilung.]

(Eingegangen am 5. August 1907.)

Bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über die Einwirkung von Natriumarsenit und Kaliumcyanid auf Natriumtetrathionat[1]) habe ich auch die Einwirkung von ätzenden Alkalien resp. alkalischen Erden auf Tetrathionate untersucht, da über die hierbei stattfindende Reaktion die Angaben der Literatur nicht übereinstimmen.

Nach Fordos und Gelis[2]) bilden sich Sulfit und Thiosulfat

$$2S_4O_5 = 3S_2O_2 + 2SO_2$$

oder $2S_4O_6Na_2 + 6NaOH = 3S_2O_3Na_2 + 2SO_3Na_2 + 3H_2O$,

nach Keßler[3]) entstehn dagegen außer Thiosulfat noch Sulfat und Sulfid,

$$4S_4O_5 + H_2O = 6S_2O_2 + 3SO_3 + H_2S$$

oder

$$4S_4O_6Na_2 + 12NaOH = 6S_2O_3Na_2 + 3SO_4Na_2 + Na_2S + 6H_2O.$$

Bei einer Neuuntersuchung fand ich, daß bei Anwendung von verdünnter etwa 15-proz. Natronlauge, Kalilauge, Calcium-,

[1]) Diese Berichte **38**, 1728 [1905]; **39**, 509 [1906].
[2]) Ann. d. Chem. **44**, 227 [1842]. [3]) Poggend. Ann. **74**, 253.

Strontium- und Bariumhydroxyd die Reaktion nach der Angabe von Fordos und Gelis verläuft, daß dagegen bei Anwendung sehr konzentrierter Natronlauge (1 : 1) neben Thiosulfat und Sulfit in geringer Menge auch Sulfid gebildet wird, was nach den hierbei entstehenden Mengen von Thiosulfat, Sulfit und Sulfid wohl so zu erklären ist, daß neben der bei Anwendung von verdünnter Lauge stattfindenden Reaktion:

$$2S_4O_5 = 3S_2O_2 + 2SO_2$$

noch die folgende:

$$3S_4O_5 + H_2O = 3S_2O_2 + 5SO_2 + H_2S$$

oder

$$3S_4O_6Na_2 + 12NaOH = 3S_2O_3Na_2 + 5SO_3Na_2 + Na_2S + 6H_2O$$

im geringen Grade auftritt.

Die von Keßler beobachtete Bildung von Sulfid findet demnach nur bei Anwendung von konzentrierten Laugen statt. Sulfat bildet sich nach meinen Versuchen nicht.

Experimenteller Teil.

I. Einwirkung von verdünnten Laugen auf Tetrathionate.

1. Verdünnte Natronlauge auf Natriumtetrathionat-lösung.

Erhitzt man eine Natriumtetrathionatlösung mit überschüssiger 15-proz. Natronlauge (auf 1 Mol. $S_4O_6Na_2$ etwa 40 Mol. Natronlauge) einige Stunden auf dem Wasserbade, so erhält man eine Flüssigkeit, in der sich nach dem Neutralisieren mit verdünnter Salzsäure qualitativ mit Bödeckers Reagens[1]) Sulfit und Thiosulfat (in der bekannten Weise mit Säuren Schwefelausscheidung), nicht dagegen Sulfat, nachweisen lassen. Sie wird weder durch alkalische Zink- oder Bleilösung noch durch Cadmiumcarbonat, das in Wasser durch Anreiben fein verteilt ist, verändert, enthält also auch kein Sulfid.

Um den Verlauf der Reaktion quantitativ zu untersuchen, habe ich bei einem Teil der Versuche die Menge des gebildeten Sulfits, bei einem anderen Teile die des gebildeten Thiosulfats bestimmt nach einer von mir aufgefundenen Methode[2]), nach welcher Thiosulfat neben Sulfit direkt titriert werden kann.

---

[1]) Ann. d. Chem. **117**, 193 [1861].

[2]) Ztschr. für analyt. Chem. **46**, 485 [1907].

a) Bestimmung des Sulfits und des Thiosulfats.

Die Bestimmung des Thiosulfats neben Sulfit beruht darauf, daß Thiosulfat durch Cyankalium[1]) zu Sulfit reduziert wird, wobei das Cyanid in Rhodanat übergeht nach der Gleichung:

$$S_2O_3Na_2 + KCN = SO_3Na_2 + KSCN.$$

Man hat also lediglich Rhodanat neben Cyanid zu bestimmen und braucht nicht einmal von einer Cyankaliumlösung bestimmten Gehaltes auszugehen.

Ich löste 3.0638 g $Na_2S_4O_6 + 2H_2O$ (= $^1/_{100}$ Mol.) in wenig Wasser, setzte 25 ccm 15-proz. Natronlauge (auf 1 Mol. Tetrathionat etwa 10 Mol. Natronlauge) hinzu und erhitzte $^1/_2$ Stunde mit kleiner Flamme. Dann fügte ich eine konzentrierte Lösung von 3 g Cyankalium in ca. 15 g Wasser hinzu und erwärmte nochmals $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade.

Nach den Gleichungen

$$\text{I. } 2S_4O_6Na_2 + 6NaOH = 3S_2O_3Na_2 + 2SO_3Na_2 + 3H_2O$$
$$\text{II. } 3S_2O_3Na_2 + 3KCN = 3SO_3Na_2 + 3KSCN$$

hat man jetzt in der Lösung Sulfit, Rhodanat, Cyanid und Natronlauge. Ich neutralisierte nun annähernd mit verdünnter Essigsäure, so daß die Flüssigkeit noch schwach alkalisch war, und brachte auf 200 ccm (Lösung A).

Zur Bestimmung des Sulfits säuerte ich je 20 ccm dieser Lösung A mit Phosphorsäure an und destillierte die schweflige Säure im Kohlensäurestrome in Jodjodkaliumlösung. Das Destillat machte ich salzsauer und fällte mit Chlorbarium.

Ich erhielt

1. 0.580 g $BaSO_4$ 2. 0.577 g $BaSO_4$.

Nach der obigen Gleichung I. entstehen aus 2 Mol. Tetrathionat 2 Mol. Sulfit und nach Gleichung II. außerdem noch 3 Mol. Sulfit, zusammen 5 Mol. Sulfit. Ich verwendete ursprünglich $^1/_{100}$ Mol. $S_4O_6Na_2.2H_2O$; die zur Bestimmung der schwefligen Säure benutzten 20 ccm entsprechen $^1/_{1000}$ Mol. $S_4O_6Na_2 + 2H_2O$. Dieses $^1/_{1000}$ Mol. muß, wenn die Gleichungen richtig sind, 2.5 $^1/_{1000}$ Mol. Sulfit bezw. Bariumsulfat liefern. 2.5 $^1/_{1000}$ Mol. $BaSO_4$ sind aber 0.5835 g. Die Übereinstimmung ist genügend.

Zur Bestimmung des Rhodans versetzte ich sodann 40 ccm der Lösung A zur Fällung des Sulfits mit überschüssigem Bariumnitrat, beseitigte dessen Überschuß durch tropfenweisen Zusatz von Sodalösung, füllte auf 200 ccm auf und bestimmte in je 50 ccm des Filtrats (= $^1/_{200}$ Mol. Tetrathionat) Cyanid und Rhodanat folgendermaßen.

Ich fügte zunächst zur schwach alkalischen Lösung $^1/_{10}$-*n*. Silbernitrat bis zur bleibenden Trübung (Liebigs Cyantitration); die so verbrauchte

[1]) v. Pechmann und Manck, diese Berichte 28, 2375 [1895]; A. Gutmann, Dissertation München 1897: »Über den Abbau der Thiosulfate zu Sulfiten unter dem Einflusse reduzierender Salze in alkalischer Lösung«; Dobbin, Chemikal News 77, 131 [1898].

Menge entspricht dem Cyanid: ich verbrauchte 1. 7.1 ccm, 2. 7.2 ccm 3. 7.3 ccm.

Hierauf fügte ich überschüssige $^1/_{10}$-*n*. Silberlösung hinzu, säuerte mit Salpetersäure an, füllte auf 200 ccm auf, filtrierte und maß in je 50 ccm Filtrat das überschüssige $^1/_{10}$-*n*. Silbernitrat mit $^1/_{10}$-*n*. Rhodanammonium zurück. Es wurden hinzugefügt an $^1/_{10}$-*n*. Silbernitratlösung bei 1. 18.0 ccm, bei 2. 23.0 ccm und bei 3. 25.0 ccm.

Zum Zurücktitrieren wurden verbraucht bei 1. 0.9 ccm, bei 2. 2.15 ccm und bei 3. 2.65 ccm $^1/_{10}$-*n*. Rhodanammoniumlösung. Auf das Ganze berechnet bei 1. 3.6 ccm, bei 2. 8.6 ccm, bei 3. 10.6 ccm $^1/_{10}$-*n*. Rhodanammoniumlösung.

Von den angewendeten Kubikzentimetern $^1/_{10}$-*n*. Silbernitrat ist nun abzuziehen:

1. die Anzahl der zur Titration des Cyanids verbrauchten Kubikzentimeter, da in saurer Lösung 1 Mol. Cyanid 1 Mol. Silbernitrat, in alkalischer Lösung 1 Mol. Cyanid aber nur $^1/_2$ Mol. Silbernitrat braucht, und

2. die zum Zurücktitrieren verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{10}$-*n*. Rhodanammonium.

Es bleiben dann bei

1. 18.0—7.1— 3.6 = 7.3 ccm $^1/_{10}$-*n*. Silbernitrat,
2. 23.0—7.2— 8.6 = 7.2 » » »
3. 25.2—7.3—10.6 = 7.3 » » » .

2 Mol. Tetrathionat liefern nach den oben angeführten Gleichungen 3 Mol. Rhodanat, folglich $^1/_{2000}$ Mol. Tetrathionat = $^3/_{4000}$ Mol. Rhodanat = 7.5 ccm $^1/_{10}$-*n*. Silbernitrat. Die Übereinstimmung ist genügend.

b) Über den Verbrauch von Natronlauge.

Zu diesem Zwecke stellte ich mir eine Natriumtetrathionatlösung her, indem ich 20 ccm $^1/_{10}$-*n*. Jodlösung mit 20 ccm $^1/_{10}$-*n*. Natriumthiosulfatlösung vermischte. Diese Lösung enthielt $^1/_{1000}$ Mol. Natriumtetrathionat. Ich erhitzte diese frisch bereitete Tetrathionatlösung sodann mit 10 ccm 15-proz. titrierter Natronlauge $^1/_2$ Stunde zum gelinden Kochen, titrierte die überschüssige Lauge unter Phenolphthaleinzusatz (Na_2SO_3 ist gegen Phenolphthalein neutral) mit $^1/_2$-*n*. HCl zurück.

10 ccm obiger Lauge verbrauchten 86.2 ccm $^1/_2$-*n*. HCl zur Neutralisation, zurücktitriert wurden 80.2 ccm und 80.15 ccm $^1/_2$-*n*. HCl.

Es waren somit 6.0 ccm und 6.05 ccm $^1/_2$-*n*. NaOH verbraucht worden.

Nach der Gleichung

$$2\,S_4O_6Na_2 + 6\,NaOH = 3\,S_2O_3Na_2 + 2\,SO_3Na_2 + 3\,H_2O$$

reagiert 1 Mol. $S_4O_6Na_2$ mit 3 Mol. NaOH
$^1/_{1000}$ » » » $^3/_{1000}$ » » ,

das sind 6 ccm $^1/_2$-*n*. NaOH, was mit dem Gefundenen übereinstimmt.

2. Einwirkung von verdünnter Kalilauge auf eine Kaliumtetrathionatlösung.

Zu diesem Zwecke stellte ich mir eine Kaliumtetrathionat-lösung her, indem ich 20 ccm $^1/_{10}$-*n*. Jodlösung mit einer frisch bereiteten ca. $^1/_{10}$-*n*.

Kaliumthiosulfatlösung, welche frei von Kaliumsulfit war, genau bis farblos titrierte. Diese Lösung, welche $^1/_{1000}$ Mol. Kaliumtetrathionat enthält, wurde mit 10 ccm titrierter Kalilauge ca. 30 Minuten bis eben zum gelinden Kochen erhitzt und die überschüssige Lauge unter Phenolphthaleinzusatz mit $^1/_2$-*n*. Salzsäure zurücktitriert (= Lösung A).

10 ccm obiger Kalilauge verbrauchten zur Neutralisation 91.0 ccm $^1/_2$-*n*. HCl, zurücktitriert wurden 1. 84.9 ccm und 2. 84.95 ccm $^1/_2$-*n*. HCl. Es waren somit 6.1 ccm und 6.05 ccm $^1/_2$-*n*. NaOH verbraucht worden. Nach der Gleichung:

$$2 S_4O_6K_2 + 6 KOH = 3 S_2O_3K_2 + 2 SO_3K_2 + 3 H_2O$$

reagiert 1 Mol. $S_4O_6K_2$ mit 3 Mol. KOH
$^1/_{1000}$ » » » $^3/_{1000}$ » ».

Das entspricht 6 ccm $^1/_2$-*n*. NaOH, was mit dem Gefundenen übereinstimmt.

Die obige neutrale Lösung A, in welcher Bödeckers Reagens Sulfit, mit Säuren Thiosulfat, jedoch kein Sulfid und kein Sulfat nachweisbar ist, wurde unter stetem Umrühren langsam in 50 ccm $^1/_{10}$-*n*. Jodlösung gebracht. Dabei wird das Thiosulfat zu Tetrathionat nach der Gleichung

$$K_2S_2O_3 + 2 J = K_2S_4O_6 + 2 KJ,$$

das Sulfit zu Sulfat nach:

$$K_2SO_3 + 2 J + H_2O = K_2SO_4 + 2 HJ.$$

Das überschüssige Jod wurde mit $^1/_{10}$-*n*. Thiosulfatlösung zurücktitriert: 1. 15.3 ccm und 2. 15.5 ccm. Es waren somit 34.7 und 34.5 ccm $^1/_{10}$-*n*. Jodlösung verbraucht worden.

Berechnung: 1000 ccm $^1/_{10}$-*n*. Jod = 1000 ccm $^1/_{10}$-*n*. Thiosulfat = 1000 ccm $^1/_{20}$-*n*. Tetrathionat. Nach der Gleichung

$$K_2S_4O_6 + 3 KOH = 1.5 K_2S_2O_3 + 1 K_2SO_3 + 1.5 H_2O$$

werden aus $^1/_{1000}$ Mol. Tetrathionat gebildet:

1. 15 ccm $^1/_{10}$-*n*. Thiosulfat, welche 15 ccm $^1/_{10}$-*n*. Jod verbrauchen nach:

$$2 K_2S_2O_3 + 2 J = K_2S_4O_6 + 2 KJ,$$

2. 10 ccm $^1/_{10}$-*n*. Sulfit, welche 20 ccm $^1/_{10}$-*n*. Jod verbrauchen nach:

$$K_2SO_3 + 2 J + H_2O = K_2SO_4 + 2 HJ.$$

15 ccm $^1/_{10}$-*n*. Jod aus 1. + 20 ccm $^1/_{10}$-*n*. Jod aus 2. = 35 ccm $^1/_{10}$-*n*. Jod. Ich verbrauchte jedoch nur 34.5 ccm und 34.7 ccm $^1/_{10}$-*n*. Jod.

Dieser etwas zu niedrige Befund ist wohl damit zu erklären, daß nach Spring[1]) bei der Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Natrium sich geringe Mengen Trithionat bilden nach der Gleichung:

$$Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3 + 2 J = S_3O_6Na_2 + 2 NaJ.$$

---

[1]) Ann. d. Physik **74**, 254.

3. Einwirkung von Calcium-, Strontium- und Bariumhydroxyd auf Natriumtetrathionat.

Zu diesem Zwecke löste ich je 0.7659 g $Na_2S_4O_6 + 2 H_2O$ (= $^1/_{400}$ Mol.) in wenig Wasser, setzte eine Mischung von je 3.0 g 1) Calcium-, 2) Strontium- und 3) Bariumhydroxyd in Wasser zu und kochte $^1/_2$ Stunde. Dann fügte ich 3 ccm einer 10-prozentigen Cyankaliumlösung zu, kochte nochmals $^1/_4$ Stunde, füllte auf 200 ccm auf und bestimmte in je 40 ccm des Filtrates = $^1/_{2000}$ Mol. Tetrathionat das gebildete Rhodan in der auf S. 3616 angegebenen Weise.

Zur Bestimmung des Cyanides nach Liebig wurden bei 1) 4.1, bei 2) 3.8 und bei 3) 4.2 ccm $^1/_{10}$-*n*. Silberlösung verbraucht. Darauf wurden zu 1) 15.0, zu 2) 22.0 und zu 3) 29.0 ccm $^1/_{10}$-*n*. Silberlösung hinzugefügt, mit Salpetersäure angesäuert und 1) auf 100 ccm, 2) auf 200 ccm und 3) auf 200 ccm aufgefüllt.

50 ccm des Filtrates von 1) verbrauchten zum Zurücktitrieren der überschüssigen Silberlösung 1.55 ccm $^1/_{10}$-*n*. Rhodanlösung, 100 ccm des Filtrates von 2) verbrauchten zum Zurücktitrieren der überschüssigen Silberlösung 5.4 ccm $^1/_{10}$-*n*. Rhodanlösung, 100 ccm des Filtrates von 3) verbrauchten zum Zurücktitrieren der überschüssigen Silberlösung 8.7 ccm $^1/_{10}$-*n*. Rhodanlösung. Hiernach waren gebraucht worden für das gebildete Rhodan bei 1) 7.8 ccm, bei 2) 7.4 ccm und bei 3) 7.4 ccm $^1/_{10}$-*n*. Silbernitratlösung.

2 Mol. Tetrathionat liefern nach den Reaktionsgleichungen, welche bei der Zerlegung mit verdünnter Natronlauge gelten:

$$2\,S_4O_5 = 3\,S_2O_2 + 2\,SO_2$$
$$3\,S_2O_2 + 3\,KCN = 3\,CNSK + 3\,SO_2,$$

3 Mol. Rhodan, folglich $^1/_{2000}$ Mol. Tetrathionat = $^3/_{4000}$ Mol. Rhodan = 7.5 ccm $^1/_{10}$-*n*. Silbernitratlösung.

Die Uebereinstimmung ist genügend.

Der Verlauf der obigen Reaktionen nach der von Fordos und Gelis angegebenen und von mir durch die vorliegende Abhandlung bestätigten Gleichung ist mit einem den Tetrathionaten zukommenden, dem Hydroperoxyd ähnlichen Charakter leicht zu erklären.

Es wird nämlich im Tetrathionatmolekül ein zweiwertiges Schwefelatom durch ein intramolekulares Sauerstoffatom, welches (im Tetrathionat) weniger fest gebunden ist und sich mit Leichtigkeit an Arsenit unter Bildung von Arsenat[1]) anlagert, zu einem 6- resp. 4-wertigen Schwefelatom oxydiert.

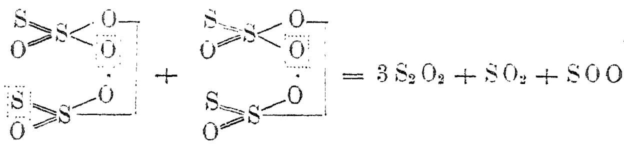
Vor der Einwirkung von Natronlauge sind in 2 Mol. $S_4O_5 = S_8O_{10}$ 4 S von 6-Wertigkeit und 4 S von 2-Wertigkeit enthalten: $\overset{VI}{S_4}\,\overset{II}{S_4}\,O_{10}$.

Nach der Einwirkung von Natronlauge finden sich im gebildeten Thiosulfat 3 S von 6-Wertigkeit und 3 S von 2-Wertigkeit und im

[1]) l. c.

gebildeten Sulfit 2 S von 6- (resp. 4-) Wertigkeit wieder, in Summa also 5 S von 6-Wertigkeit und nur 3 S von 2-Wertigkeit:

$$\overset{VI}{S_4}\overset{II}{S_4}O_{10} = \overset{VI}{S_3}\overset{II}{S_3}O_6 + 2\,\overset{VI}{S}O_2 = \overset{VI}{S_5}\overset{II}{S_3}O_{10}$$



Tetrathionsäureanhydrid.

II. Einwirkung von konzentrierter Natronlauge auf Natriumtetrathionat.

Die oben erwähnte Angabe von Keßler, daß bei der Einwirkung von Natronlauge auf Tetrathionate neben Thiosulfat noch Sulfat und Sulfid entstehen, wäre auch mit der Annahme, daß Keßler ein in Zersetzung begriffenes Präparat

$$Na_2S_4O_6 = Na_2SO_4 + 2\,S + SO_2$$

in Händen gehabt habe, zu erklären. Ich habe mich deshalb bei den folgenden Versuchen von der Reinheit des verwendeten Tetrathionates: klare Löslichkeit in Wasser ohne Schwefelausscheidung, neutrale Reaktion, Abwesenheit von Sulfat und Sulfid, besonders überzeugt.

Eine konzentrierte Natriumtetrathionatlösung, bereitet aus 2.5 g $Na_2S_4O_6 . 2\,H_2O$ in ungefähr 5 ccm Wasser, versetzte ich mit etwa 20 ccm Natronlauge (1:1) und erwärmte im Wasserbade. Es schied sich bald ein krystallinisches Salz aus, welches sich als Sulfit erwies. Außerdem färbte sich die Flüssigkeit deutlich gelb.

Mit Nitroprussidnatriumlösung gibt die mit wenig Wasser verdünnte Lösung eine rotviolette Färbung, welche bei stärkerer Verdünnung in Blutrot übergeht. Nach Virgili[1]) deutet diese Farbendifferenz — für gewöhnlich wird eine Sulfidlösung durch Nitroprussidnatrium blauviolett gefärbt — doch nur auf das Vorhandensein von Sulfid. Ich vermutete anfangs, das von Drechsel[2]) angedeutete isomere Thiosulfat, welches mit Säuren in Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure und nicht wie das gewöhnliche Thiosulfat in Schwefel und Schwefligesäure zerfällt, in Händen zu haben. Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht beim Eintropfen schwarze Fällung, welche sich aber beim Umschütteln auffallender Weise unter Braunfärbung auflöst. Gegen alkalische Bleisalzlösung zeigt sie dasselbe Verhalten.

Mit Cadmiumcarbonat, welches durch Anreiben in Wasser fein verteilt wurde, entsteht ein orangegelber Niederschlag von Cadmiumsulfid. Mit verdünnter Salzsäure und Bariumchloridlösung versetzt, bleibt die Flüssigkeit kalt kurze Zeit klar, bald aber scheidet sich ein weißer bis gelblichweißer

---

[1]) Ztschr. für analyt. Chem. **45**, 409 [1906].

[2]) Journ. für prakt. Chem. [2] **4**, 20.

Niederschlag ab, wobei schweflige Säure entweicht: Thiosulfat (Sulfid) und Sulfit. Die mit Cadmiumcarbonat behandelte, durch Filtration von Cadmiumsulfid befreite Flüssigkeit gibt nach dem Kochen mit Kaliumcyanid, Zusatz von überschüssigem Bariumchlorid und Filtration, mit Salzsäure und Eisenchloridlösung eine blutrote Färbung von Rhodaneisen: Thiosulfat.

Quantitativer Verlauf der Reaktion.

Ich löste 1.2255 g $Na_2S_4O_6.2H_2O$ (= $^4/_{1000}$ Mol.) in möglichst wenig Wasser, setzte 10 ccm Natronlauge (1 + 1) zu und erwärmte im Wasserbade etwa $^1/_2$ Stunde. Nachdem die Flüssigkeit gelblich geworden war, fügte ich 0.5 g Cadmiumcarbonat mit 50 g Wasser angerieben hinzu. Der entstehende gelbe Niederschlag wurde noch kurze Zeit mit der Flüssigkeit erwärmt, das gebildete Cadmiumsulfid mitsamt dem unangegriffenen Cadmiumcarbonat abfiltriert und ausgewaschen. Ich erhielt nach der Oxydation mit Bromsalzsäure

I. 0.102 g, II. 0.09 g, III. 0.0898 g $BaSO_4$.

Das Filtrat mit den Waschwässern wurde in einer Meßflasche auf 200 ccm aufgefüllt = Lösung A. Darin wurde bestimmt: a) der Gesamtschwefel, b) das Thiosulfat nach der Rhodanmethode.

a) Bestimmung des Gesamtschwefels.

Ich erhielt bei Anwendung von 20 ccm der Lösung A:

I. 0.362 g, II. 0.3659 g, III. 0.3612 g $BaSO_4$,

oder für die ganze angewendete Menge bei

I. 3.62 g, II. 3.65 g, III. 3.612 g $BaSO_4$.

b) Bestimmung des Thiosulfates nach der Rhodanmethode.

		I.	II.	III.
Angewendet von der Lösung A . . .	ccm	100	25	25
Menge des zugesetzten Cyankaliums .	g	0.3	0.1	0.1
Verbrauchte $^1/_{10}$-n. Silbernitratlösung zur Titration des Cyanides nach Liebig	ccm	9.3	2.5	4.1
Im Überschuß hinzugefügte $^1/_{10}$-n. Silbernitratlösung	ccm	50.7	22.5	20.9
Volumen der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung	ccm	200	200	200
Von dieser Lösung zum Zurücktitrieren des Silbernitrat-Überschusses verwendet	ccm	100	100	100
Die zum Zurücktitrieren verbrauchte $^1/_{10}$-n. Rhodanammoniumlösung nach Volhard	ccm	8.2	6.8	5.1

Hiernach waren gebraucht worden für das gebildete Rhodan bei I. 25 ccm, bei II. 6.4 ccm, bei III. 6.6 ccm $^1/_{10}$-n. Silbernitratlösung und für die gesamte Menge (1.2255 g = $^4/_{1000}$ Mol.) $S_4O_6Na_2.2H_2O$:

bei I. 50.0 ccm $= \frac{5}{1000}$ Mol. CNSK $= \frac{5}{1000}$ Mol. $S_2O_3Na_2$

» II. 51.0 » $= \frac{5.1}{1000}$ » » $= \frac{5.1}{1000}$ » »

» III. 52.8 » $= \frac{5.3}{1000}$ » » $= \frac{5.3}{1000}$ » ».

Wäre die Zerlegung ausschließlich nach der für die verdünnte Lauge geltenden Gleichung: $2\,S_4O_5 = 3\,S_2O_2 + 2\,SO_2$ verlaufen, so hätten für jene $\frac{4}{1000}$ Mol. Tetrathionat $\frac{6}{1000}$ Mol. Thiosulfat gefunden werden müssen; wäre sie aber völlig nach der Gleichung: $3\,S_4O_5 + H_2O = 3\,S_2O_2 + 5\,SO_2 + H_2S$ vor sich gegangen, so hätte man $\frac{4}{1000}$ Mol. $S_2O_3Na_2$ finden müssen. Es wurden aber rund $\frac{5.2}{1000}$ Mol. erhalten.

Andererseits wurden auf $\frac{4}{1000}$ Mol. Tetrathionat rund 100 mg Bariumsulfat entsprechend dem Sulfidschwefel gefunden. Wäre die Zerlegung nach der zweiten Gleichung allein erfolgt, so hätten jene $\frac{4}{1000}$ Mol. $S_4O_6Na_2 \cdot 2\,H_2O$ $\frac{4}{3}\,\frac{1}{1000}$ Mol. Bariumsulfat, das sind 0.311 g, liefern müssen. Aus den beiden Bestimmungen (sowohl der des Thiosulfates als der des Sulfidschwefels) geht hervor, daß beide Reaktionen neben einander stattfinden; und zwar die Gleichung $2\,S_4O_5 = 3\,S_2O_2 + 2\,SO_2$ etwa 2.5-mal, die Gleichung $3\,S_4O_5 + H_2O = 3\,S_2O_2 + 5\,SO_2 + H_2S$ einmal. Dann hätten entstanden sein müssen aus $\frac{4}{1000}$ Mol. $S_4O_6Na_2$ 115 mg Bariumsulfat als Sulfidschwefel und $\frac{5.2}{1000}$ Mol. Thiosulfat.

Zieht man endlich vom erhaltenen Gesamtschwefel (das ist derjenige vom Sulfit und Thiosulfat, nicht vom Sulfid), nämlich 3.62 g Bariumsulfat $= \frac{15.5}{1000}$ Mol. Bariumsulfat, die Menge desjenigen des Thiosulfates ab, und zwar $\frac{10.6}{1000}$ Mol., so bleiben rund $\frac{5}{1000}$ Mol. für den Sulfitschwefel übrig. Das Verhältnis vom Thiosulfatschwefel zum Sulfitschwefel ist also wie 2 : 1. Dieses Verhältnis besteht aber, wenn wie oben nach den anderen Bestimmungen die erste Gleichung 2.5-, die zweite 1-mal genommen wird. Man kann hiernach wohl annehmen, daß konzentrierte Lauge (1 + 1) das Tetrathionat im Sinne obiger beider Gleichungen zersetzt.

517. Jul. Obermiller: Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol.

(Aus dem Chem.-techn. Laborat. d. Kgl. Techn. Hochschule München.)

[Erste Mitteilung über die Sulfonsäuren des Phenols.]

(Eingegangen am 4. Juli 1907.)

Kekulé[1]) stellte fest, daß beim Vermischen unter Kühlung von etwa gleichen Teilen Phenol und konzentrierter Schwefelsäure und Stehenlassen des Gemenges bei gewöhnlicher Temperatur anfangs fast ausschließlich Phenol-*o*-sulfonsäure neben wenig der *p*-Säure gebildet wird, und daß die so zuerst vorzugsweise gebildete *o*-Säure beim Erwärmen des Gemenges auf 100—110° rasch und vollständig wieder verschwindet, unter Übergang in die *p*-Säure.

Auch bei längerem Stehen in der Kälte konstatierte er ein allmähliches Übergehen in diese *p*-Säure.

Kekulé selbst gelang nun anscheinend eine vollkommene Trennung der beiden so erhaltenen Säuren durch mühsames Auslesen des Salzgemenges der übrigens recht leicht löslichen Kaliumsalze, doch glückte es später Engelhard und Latschinow[2]) nicht, auf diesem Wege zu reiner *o*-Säure zu gelangen.

Jul. Post[3]) und andere bestätigten im großen und ganzen die Angaben Kekulés, ohne daß es ihnen jedoch gelungen wäre, eine bequemere Trennungsmethode für diese Säuren aufzufinden, so daß man also bei der Schwierigkeit der Kekuléschen Trennungsmethode bei allen Angaben dieser Autoren nie sicher ist, ob sie tatsächlich reine Säuren in Händen hatten oder nicht.

Mir selbst ist es nun gelungen, in bequemer Weise die Trennung dieser Säuren durchzuführen[4]), und zwar auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Monobariumsalze (SO_3H-Salze).

Nach dem Eindampfen der wäßrigen Lösung dieser Salze auf genügende Konzentration krystallisiert beim Erkalten — entgegen den Kekuléschen Angaben — zuerst nur das Salz der *o*-Säure aus.

Aus der dann resultierenden Mutterlauge läßt sich leicht durch Umsetzen mit Magnesiumsulfat und entsprechendes Eindampfen auf ähnliche Weise das gut krystallisierende Monomagnesiumsalz der *p*-Säure gewinnen.

Eine Trennung dieser beiden Säuren gelingt außerdem auch noch über die Magnesiumsalze allein.

---

[1]) Ztschr. **1867**, 197. Diese Berichte **2**, 330 [1869].

[2]) Ztschr. **1868**, 77.

[3]) Diese Berichte **8**, 1547 [1875]. Ann. d. Chem. **205**, 64 [1880].

[4]) D. R.-P. Anmeldung O. 5687.

Das Monomagnesiumsalz (SO_3H-Salz) der *o*-Säure ist nämlich kaum zur Krystallisation zu bringen, wohl aber das schwerer lösliche Dimagnesiumsalz (Hydroxylsalz). Bei der *p*-Säure liegen diese Löslichkeitsverhältnisse gerade umgekehrt.

Man verwandelt also dementsprechend das rohe Sulfoniergemenge zuerst ins Mono-Magnesiumsalz, wobei nach genügendem Eindampfen beim Erkalten, wie oben, nur der Hauptanteil an *p*-Säure auskrystallisiert. Der mit Wasser verdünnten Mutterlauge wird dann heiß solange Magnesia zugesetzt, als noch etwas davon in Lösung geht. Nach dem entsprechenden Konzentrieren durch Eindampfen krystallisiert beim Erkalten jetzt nur das alkalisch reagierende OH-Magnesiumsalz der *o*-Säure aus, während die *p*-Säure in Lösung bleibt.

Kocht man nun die nach der einen oder anderen Methode zuletzt erhaltene Mutterlauge, aus welcher also die Hauptanteile von *o*- und *p*-Säure schon abgeschieden sind, mit Bariumhydroxyd, dann entstehen unter Abscheidung von Magnesia die OH-Bariumsalze der noch in Lösung befindlichen Säuren. Diese Salze der *o*- und *p*-Säure nun, wie auch der sehr leicht entstehenden 2.4-Disulfonsäure (s. u.), sind kalt und heiß in Wasser recht schwer löslich und fallen infolgedessen fast vollkommen aus. In Lösung bleibt jedoch noch ein sehr leicht lösliches OH-Bariumsalz.

Ob dieses Salz einheitlich ist oder ein Gemenge darstelllt, vermag ich noch nicht definitiv zu entscheiden. Es scheint mir das letztere der Fall zu sein, was auch schon aus dem Grunde wahrscheinlich ist, daß ich von Phenol aus Steinkohlenteer ausging, welches bekanntermaßen auch in der von mir verwendeten reinsten Handelsmarke noch stets geringe Beimengungen verwandter Phenole enthält.

Ich glaube jedoch bestimmt, daß in diesem leicht löslichen OH-Bariumsalze noch die schon von Solomanoff[1]) vermutete *m*-Sulfonsäure steckt, deren Bildung auf diesem Wege übrigens von Kekulé[2]) heftig bestritten wurde.

Es ist mir allerdings bis jetzt noch nicht gelungen, aus dieser Mutterlauge ein auch nur einigermaßen schwerer lösliches Salz zu gewinnen, welches ich nach mehrmaliger Umkrystallisation behufs weiterer Charakterisierung als einwandfrei rein hätte bezeichnen können.

Isolieren konnte ich daraus bis jetzt nur geringe Mengen eines bestimmt neuen Ba-Salzes, wie auch eines Mg-Salzes (SO_3H-Salze).

Ob diesen Salzen dieselbe Sulfonsäure zugrunde liegt oder nicht, vermag ich noch nicht zu entscheiden.

Erwähnung mag hier noch finden, daß ich aus einer Sulfonierung, welche bei 90—100° ausgeführt wurde, auch ein neues SO_3H-Alumi-

---

[1]) Ztschr. **1869**, 299. [2]) Diese Berichte **2**, 330 [1869].

niumsalz zur Abscheidung bringen konnte, über dessen Konstitution mir gleichfalls noch nichts bekannt ist.

Alle diese drei neuen Salze gaben übrigens eine violette Eisenchloridreaktion, was auf eine Monosulfonsäure hinweist (s. u.).

Analysiert habe ich von diesen neuen Salzen nur das Mg-Salz. Ganz rein konnte ich es jedoch seiner Leichtlöslichkeit halber nicht erhalten, da es hartnäckig geringe Spuren von Gips, von der Herstellungsweise herrührend, zurückhielt, welche beim Umkrystallisieren immer wieder mit in Lösung gingen, um dann wieder zum Teil mit auszukrystallisieren.

Die Analyse stimmte leidlich auf eine Phenolmonosulfonsäure, so daß also, wenn sich dieses Analysenresultat später bestätigen sollte, es als das Mg-Salz der bei dieser Reaktion bis jetzt vergeblich gesuchten *m*-Säure zu betrachten wäre.

Die Berechtigung, die zwei zuerst abgeschiedenen Säuren als *o*- bezw. *p*-Säure anzusprechen, leite ich daher ab, daß die von mir so bezeichnete *p*-Säure jedenfalls diejenige ist, welche bei höherer Temperatur (ca. 100°) fast ausschließlich gebildet wird, während meine *o*-Säure im Reaktionsgemenge nur dann in nennenswerter Menge vorhanden ist, wenn die Sulfonierung bei niederer Temperatur ausgeführt wurde, und das sind ja die Unterschiede, welche Kekulé für die Bildung dieser Säuren angibt.

Die Konstitution der so gebildeten *o*-Säure wurde übrigens von Jul. Post[1]) festgestellt.

Unter dem Namen Aseptol bringt E. Merck-Darmstadt seit Jahren schon eine 33⅓-prozentige wäßrige Lösung von angeblicher Phenol-*o*-sulfonsäure in den Handel.

Ich haben mir dieses Aseptol (Originalpackung) kommen lassen, um es nach meiner Trennungsmethode auf seine Reinheit zu prüfen, und fand zu meiner größten Überraschung, daß es gar keine Phenol-o-sulfonsäure ist, sondern im wesentlichen eine Lösung der schon längst bekannten und leicht zugänglichen *p*-Säure (Zinc. sulfocarbolic.) darstellt, welcher allerdings etwa 6 %[2]) *o*-Säure beigemengt waren, welche darin also gewissermaßen wohl nur als Verunreinigung oder zufällig enthalten ist.

Es ist demnach die Angabe, daß Aseptol-Merck eine Lösung der Phenol-*o*-sulfonsäure ist, aus der Literatur zu streichen.

Reaktionsverlauf der Sulfonierung des Phenols.

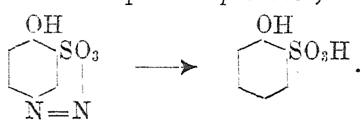
Wie durch Kekulé also festgestellt wurde, verschwindet die bei niederer Temperatur gebildete *o*-Säure beim nachträglichen Erwärmen

[1]) Diese Berichte 8, 1547 [1875]. [2]) Auf die *p*-Säure bezogen.

des Sulfoniergemenges auf 100—110° vollständig und geht dabei in die *p*-Säure über.

Was den Mechanismus dieses Übergangs in die *p*-Säure anbetrifft, so hat Kekulé selbst die Vermutung ausgesprochen, daß es sich hier wohl nicht um eine einfache Umlagerung handeln kann. Einer experimentellen Begründung dieser Vermutung ist jedoch erst Jul. Post (a. a. O.) nähergetreten.

Er erhitzte diazotierte *p*-Aminophenol-*o*-sulfonsäure längere Zeit mit absolutem Alkohol im Rohr auf 150°. Er erhielt dabei nur Phenol-*o*-sulfonsäure und keine Spur der *p*-Säure[1]).



Auf Grund dieser seiner Feststellung weist er nun die Möglichkeit einer direkten Umlagerung der *o*-Säure in die *p*-Säure bei höherer Temperatur ganz von der Hand.

Weiter beobachtete er beim Erhitzen der freien *o*-Säure auf dem Wasserbade bei Gegenwart von Schwefelsäure (verdünnter?) das Auftreten eines Phenolgeruchs und schließt daraus, daß die Umwandlung der *o*-Säure in die *p*-Säure so vor sich geht, daß bei höherer Temperatur eine Abspaltung der labilen *o*-ständigen Sulfoxylgruppe stattfindet, und daß dann die dadurch wieder zurückgebildete Schwefelsäure mit dem gleichfalls regenerierten Phenol von neuem in Reaktion tritt unter Bildung von stabiler *p*-Säure und labiler *o*-Säure, so daß also schließlich nur die *p*-Säure übrig bleibt.

Da nun diese von Post gemachte Beobachtung, daß durch Schwefelsäure bei höherer Temperatur die Sulfoxylgruppe abgespalten wird, nicht nur für die *o*-Säure, sondern bekanntermaßen auch für die *p*-Säure gilt, so habe ich selbst eine größere Anzahl von Versuchen angestellt, um festzustellen, ob tatsächlich die *o*-ständige Sulfoxylgruppe labiler ist, als die *p*-ständige, und ich habe gefunden, daß dies in der Tat der Fall ist.

Eine vollkommene Abspaltung der *o*-ständigen Sulfoxylgruppe, ohne daß unter gleichen Bedingungen die *p*-ständige nicht auch, zum kleineren Teile wenigstens, abgespalten worden wäre, konnte ich selbst unter den verschiedensten Bedingungen nicht bewerkstelligen, so daß meine Erwartungen, auf diese Weise die *o*-Säure neben der *p*-Säure analytisch genau bestimmen zu können, bis jetzt leider nicht von Erfolg gekrönt waren.

[1]) Wie er dieses genau feststellen konnte, ist aus seinem Berichte allerdings nicht zu ersehen.

Beispielweise wurde nach 24-stündigem Erhitzen im Rohr auf 90—100° in 20-prozentiger Salzsäure, bei einer Konzentration der Sulfonsäure, welche einer 1-prozentigen Phenollösung entsprach, die Sulfoxylgruppe der *o*-Säure zu 59.2 % und die der *p*-Säure zu 4.9 % abgespalten.

Die durch diese Abspaltung zurückgebildete Schwefelsäure wurde als Bariumsulfat zur Wägung gebracht.

In $22^1/_2$-prozentiger Salzsäure spaltete nach 48-stündigem Erhitzen auf 78° (siedender Alkohol) unter ähnlichen Bedingungen die *o*-Säure ihre Sulfoxylgruppe zu 17.1 % ab, während die *p*-Säure hierbei nur eine spurenweise Abspaltung erlitten hatte.

Bei höheren Temperaturen spalten beide Säuren ihre Sulfoxylgruppe bedeutend leichter ab, doch wird der Unterschied in der Leichtigkeit der Abspaltung bei beiden Säuren dabei immer kleiner.

Es hat demnach die Postsche Umwandlungserklärung auf Grund der Wiederabspaltung der labileren *o*-ständigen Sulfoxylgruppe am meisten Wahrscheinlichkeit für sich.

Nicht ganz im Einklang mit dieser Postschen Erklärung würde allerdings die Angabe von Kekulé stehen, daß die freie *o*-Säure schon beim längeren Erhitzen ihrer wäßrigen Lösung auf dem Wasserbade sich vollständig in die *p*-Säure umwandelt. Die in diesem Falle durch Abspaltung von Sulfoxylgruppen erst gebildete Schwefelsäure würde nämlich in dieser Verdünnung sicher nicht mehr befähigt sein zu sulfonieren.

Demgegenüber muß ich feststellen, daß diese Angabe von Kekulé auf einem Irrtum beruht, und daß eine solche Umlagerung in wäßriger Lösung bestimmt nicht stattfindet.

Ich habe die wässrigen Lösungen sowohl des reinen SO_3H-Bariumsalzes der *o*-Säure, wie auch der freien *o*-Säure selbst — aus diesem Ba-Salze mit Hilfe von Schwefelsäure hergestellt — je 12 Stunden lang kräftig gekocht, und dabei einige Male ziemlich stark eingedampft (auf eine etwa $33^1/_3$-prozentige Lösung).

Abgesehen vom Auftreten eines schwachen Phenolgeruchs, sowie infolgedessen sehr geringer Bildung von freier Schwefelsäure beim sehr starken Eindampfen der freien Säure, veränderte sich in beiden Fällen die *o*-Säure nicht. Ich erhielt beide Male die angewandte Menge des *o*-Bariumsalzes — je 150 g — wieder unverändert zurück. Etwa gebildete *p*-Säure wäre nach meiner Trennungsmethode (s. u.) sehr leicht in der letzten Mutterlauge nachzuweisen gewesen, und hätte sich schon durch Ansteigen des spezifischen Gewichtes der letzteren bemerkbar gemacht.

Ich versuchte nun im folgenden, die für die Sulfonierung in *o*-Stellung günstigsten Bedingungen festzustellen. Ich muß jedoch

gleich bemerken, daß es mir in keinem Falle gelungen ist, auch nur annähernd so orthoreiche Gemenge zu erhalten, wie man sie nach den Angaben von Kekulé erwarten sollte.

Das wesentlichste Resultat dieser meiner Sulfonierversuche ist, für diesen Fall bestimmt festgestellt zu haben, daß die *o*-Substitution begünstigt wird, sowohl durch niedrige[1]) Temperatur, wie auch durch Verwendung einer möglichst schwachen Schwefelsäure, wie aus den Resultaten folgender Versuche, bei welchen ich stets von 200 g Phenol ausging, abgeleitet werden kann.

Als Anhaltspunkt für die Mengenverhältnisse der gebildeten Säuren bestimmte ich hierbei stets die Menge des lufttrocknen, direkt auskrystallisierten und etwas nachgewaschenen *o*-Bariumsalzes, sowie die Anzahl Kubikzentimeter der letzten Mutterlauge vom spez. Gew. 1.160 (ev. ist mit Wasser bis zu diesem Grade der Konzentration zu verdünnen). Eine solche Mutterlauge enthält schätzungsweise noch etwa 20 % *o*-Salz gelöst, der Rest ist fast nur *para* [mit wenig *meta?*]. *o*-Salz läßt sich durch Eindampfen nicht mehr daraus erhalten, wohl aber beginnt bei dieser Konzentration, schon das Salz der *p*-Säure auszukrystallisieren. 100 ccm davon entsprechen etwa einem Gesamtgehalt von 30 g wasserfreien, monosulfonsauren Salzes.

Bemerken möchte ich hier, daß ich glaube, daß die von Kekulé gemachte Angabe, daß in der bei niederer Temperatur ausgeführten, und deshalb orthoreicheren, Sulfonierung beim längeren Stehen bei derselben Temperatur nachträglich noch ein Übergang der *o*-Säure in die *p*-Säure stattfindet, gleichfalls auf Irrtum beruht. Es scheint mir vielmehr, als ob es sich hier um Gleichgewichte handelt, welche nur von Temperatur und Konzentration abhängig sind. Eine solche Annahme würde auch erklären, warum ich — wiederum im Gegensatz zu den Kekuléschen Angaben — auch bei hohen Temperaturen nie ein ganz ortho-freies Gemenge erhalten habe.

Versuchszahl	Reaktionstemperatur	Gesamtausbeute an Sulfonsäuren	Verhältnis von *o*-Salz zur Mutterlauge (1.160)
1	20—25°	93 %	1: 8.9
2	35—40°	93 »	1:21.8
3	45—50°	98 »	1:35.5
4	35—40°	98 »	1:∞ (kein ortho)
5	35—40°	83 »	1:10
6	35—40°	73 »	1: 9.2
7	15—20°	76 »	1: 8.9
8	15—20°	93 »	1:18.7
9	0— 5°	39 »	1: 6

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [II] **75**, 8 habe ich im Gegensatz zu dieser Tatsache die Vermutung ausgesprochen, daß sich *o*-Substitutionen, welche nach meiner dort vertretenen Ansicht aus Gründen sterischer Behinderung so schwer erfolgen, durch Temperaturerhöhung vielleicht begünstigen lassen.

Bei den Versuchen 1—6 setzte ich den angewandten 200 g Phenol je 300 g Schwefelsäure verschiedener Konzentration zu und zwar derart, daß ich zuerst bei 40—35° 80 g der Schwefelsäure unter gutem Rühren zulaufen ließ, um das Gemenge flüssig zu erhalten. Die weiteren 220 g Schwefelsäure setzte ich dann bei der dem Versuche entsprechenden Temperatur zu, und ließ dann noch bei dieser Temperatur 6 Stunden weiterrühren. Am nächsten Morgen wurde das Gemenge dann weiter verarbeitet (s. u.).

Versuch 7 wurde mit 400 g Schwefelsäure ausgeführt, die Versuche 8 und 9 mit 600 g Schwefelsäure.

Bei Versuch 1—3 wechselte ich nur mit der Temperatur. Als Schwefelsäure verwendete ich 100-prozentige Schwefelsäure, das sogen. Schwefelsäuremonohydrat.

Die Gesamtausbeute an Sulfonsäuren war in allen drei Fällen etwa gleich. Am ortho-reichsten war der bei der niedrigsten Temperatur ausgeführte Versuch 1.

Die Versuche 2, 4, 5, 6 wurden bei gleicher Temperatur (35—40°), jedoch mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration ausgeführt.

Bei Versuch 4 setzte ich erst Monohydrat zu. Die letzten 220 g Schwefelsäure enthielten 1 Mol. Schwefelsäureanhydrid.

Versuch 2 wurde nur mit Monohydrat gemacht.
» 5 mit 94-prozentiger Schwefelsäure.
» 6 ebenfalls mit 94-prozentiger Schwefelsäure.

Das Phenol wurde jedoch hierbei zuerst mit 20 g Wasser verdünnt.

Die schwächste Endkonzentration der Schwefelsäure (6) gab bei diesen 4 Versuchen zwar die schlechteste Gesamtausbeute an Sulfonsäuren, doch das verhältnismäßig ortho-reichste Gemenge. Es lieferte also eine dünnere Säure bei 35—40° etwa dasselbe Verhältnis zwischen *o*- und *p*-Säure (6), wie eine konzentriertere Säure bei 20—25° (1).

Bei Versuch 7 erhielt das Phenol zuerst wieder, wie bei 6, 20 g Wasser, sodann wurden aber 400 g 94-prozentiger Schwefelsäure (statt 300 g) zugesetzt, und auf niedererer Temperatur = 15—20° gehalten. Gesamtausbeute wegen der tieferen Temperatur nicht viel höher, als bei 6, und wohl wegen der höheren Endkonzentration der Schwefelsäure ein kaum ortho-reicheres Gemenge erhalten.

Bei Versuch 8 und 9 wurde das Phenol gleichfalls zuerst mit 20 g Wasser verdünnt und dann 600 g Schwefelsäure von 94 % zugesetzt, und zwar

100 g bei 35—40°
60 » » 20—25°
440 » » Versuch 8 bei 15—20°.

Bei Versuch 9 wurden nur 240 g bei 15—20° zugesetzt, die letzten 200 g dann bei 5—10°, und dann bei etwa 0° weitergerührt [1]). In diesem

[1]) Dieses vorsichtige Heruntergehen mit der Temperatur ist nötig, weil sonst das ganze Reaktionsgemenge plötzlich fest wird. Mit weniger als drei Teilen Schwefelsäure kann man nicht auf 0° heruntergehen.

letzteren Falle ließ ich nur noch 3 Stunden nach Einlauf weiterrühren und verarbeitete dann das Gemenge sofort weiter, ließ also nicht, wie bei 1—8, über Nacht stehen.

Auch die Resultate dieser letzten Versuche stimmen mit den Resultaten der anderen Versuche durchaus darin überein, daß das orthoreichste Gemenge entsteht bei der niedersten Temperatur (9) und bei der geringsten Endkonzentration der Schwefelsäure (1 und 7 besser als 8).

Diese bevorzugte *o*-Substitution geht also immer Hand in Hand mit der geringsten Gesamtausbeute an Sulfonsäuren in derselben Zeit, oder, was wohl damit identisch ist, mit der kleinsten Reaktionsgeschwindigkeit[1]).

Ob durch langdauernde Einwirkung der orthoreichste Versuch 9, bei dem etwa gleiche Mengen *o*- und *p*-Säure gebildet wurden, auch befriedigende Gesamtausbeuten an Sulfonsäuren liefert bei mindestens gleichbleibendem Verhältnis zwischen der gebildeten *o*- und *p*-Säure, konnte ich der warmen Witterung halber noch nicht feststellen.

Sehr bemerkenswert ist es auch, daß dieser letzte Versuch 9, der nach 3 Stunden Rührens schon weiter verarbeitet wurde, anscheinend Phenylschwefelsäure enthielt. Als ich nämlich behufs Trennung der gebildeten Sulfonsäuren das Reaktionsgemenge, wie bei den anderen Versuchen auch, mittels Bariumcarbonat in die gegen Kongo neutral reagierende wäßrige Lösung der SO_3H-Bariumsalze übergeführt hatte und eindampfte, schied sich allmählich mehr und mehr Bariumsulfat ab, wobei die Lösung wieder stark gegen Kongo saure Reaktion annahm. Ein solches Verhalten ist wohl nur erklärlich durch die Anwesenheit phenylschwefelsauren Salzes, für welches, besonders in saurer Lösung, eine solche Zersetzung charakteristisch ist[2]).

$$C_6H_5.O.SO_3ba + C_6H_4{<}^{OH}_{SO_3ba} + H_2O = C_6H_5.OH + BaSO_4 + C_6H_4{<}^{OH}_{SO_3H}.$$

Die auftretende saure Reaktion rührt also von freigewordener Sulfonsäure her. Die mit dieser Zersetzung verbundene Abspaltung von freiem Phenol entzog sich allerdings der Beobachtung, weil die ganze Lösung schon von vornherein einen starken Gehalt an freiem Phenol besaß, da ja nur etwa 40 % der Theorie in Sulfonsäure verwandelt worden waren.

---

[1]) Ich hoffe, in der Lage zu sein, späterhin noch feststellen zu können, daß auch andere *o*-Substitutionen durch ähnliche Bedingungen begünstigt werden.

[2]) Baumann, diese Berichte **11**, 1907 [1878].

Es ist demnach die schon oft gemachte Annahme, daß die Sulfoxylgruppen in das Phenol unter einer Art Umlagerung der Phenylschwefelsäure eintreten, sehr wohl möglich, wie ja auch der Bildung der Salicylsäure aus Phenol und Kohlensäure die Entstehung ganz analoger Zwischenprodukte vorausgeht.

Wie Kekulé[1]) bereits nachgewiesen hat, führt eine Sulfonierung des Phenols mit größerem Schwefelsäure-Überschuß und bei höherer, jedoch nicht zu hoher[2]) Temperatur bereits zur Bildung von Phenol-2.4-disulfonsäure, deren Konstitution er übrigens selbst festgestellt hat. Beispielsweise erhielt ich durch 6—8-stündiges Erhitzen von 1 Teil Phenol mit 4 Teilen etwa 95-prozentiger Schwefelsäure auf 90—100° bereits etwa 65—70 % der Theorie an dieser Disulfonsäure.

Es scheint jedoch, als ob hierbei noch eine weitere isomere Disulfonsäure sich bilden würde. Es gelang mir nämlich, aus diesem Reaktionsgemenge eine kleine Menge eines OH-Magnesiumsalzes zu isolieren, welches im Gegensatz zu dem außerordentlich leicht löslichen OH-Magnesiumsalze der 2.4-Disulfonsäure sehr gut zur Krystallisation gebracht worden kann. Dieses neue, schwerer lösliche OH-Magnesiumsalz ist jedenfalls bestimmt nicht das Salz einer Monosulfonsäure, was aus seiner roten Eisenchloridreaktion hervorgeht.

Eisenchlorid-Reaktionen.

Eisenchlorid scheint ein bequemes Mittel zu sein, um die Monosulfonsäuren des Phenols rasch von seinen Polysulfonsäuren unterscheiden zu können, was ich schon weiter oben erwähnt habe.

Die Eisenchloridreaktion der drei Monosulfonsäuren ist nämlich violett.

Von der *p*-Säure[3]), wie auch der *m*-Säure[4]), ist dies schon länger bekannt, und ich selbst konnte dasselbe auch für die *o*-Säure feststellen.

Die 2.4-Disulfonsäure dagegen gibt nach Städeler[5]) mit Eisenchlorid eine rubinrote Färbung. Ich selbst kann dies bestätigen, möchte jedoch diese Färbung lieber ein schwach blaustichiges Rot

---

[1]) Ztschr. **1866**, 693.

[2]) Nach Glutz, Ann. d. Chem. **147**, 52 [1868], entstehen bei 160° schon größere Mengen des in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Sulfons, und ich selbst habe eine geringere Bildung dieses Körpers auch schon bei weniger hohen Temperaturen beobachtet.

[3]) Siehe Ergänzungsband zum Deutschen Arzeneibuche unter zinc. sulfocarbolic. (= *p*-phenolsulfonsaures Zink).

[4]) Barth und Senhofer, diese Berichte **9**, 969 [1876].

[5]) Ann. d. Chem. **144**, 299.

nennen, da der Ausdruck »rubinrot« meines Erachtens mindestens sehr unsicher ist, besonders da ja der Rubin zwei verschieden rote Axenfarben hat.

Aus dem an 2.4-Disulfonsäure reichen Gemenge isolierte ich, wie ich oben schon erwähnt habe, eine weitere Säure in Gestalt ihres OH-Magnesiumsalzes, welche gleichfalls eine rote Eisenchloridreaktion gibt. Dies läßt wohl den Schluß zu, daß es gleichfalls eine Disulfonsäure ist.

Bemerkenswert ist es, daß das Violett der Eisenchloridreaktion im Falle der *o*-Säure etwa 8-mal intensiver ist, außerdem etwas blaustichiger, als das Violett im Falle der *p*-Säure.

Da nun die rote Färbung im Falle der 2.4-Disulfonsäure etwa von der gleichen Intensität ist, wie die violette Färbung bei der *o*-Säure, so scheint die Vermutung gerechtfertigt, daß eine ortho-ständige Sulfoxylgruppe die Intensität dieser Färbungsreaktion in höherem Maße begünstigt, als es bei einer paraständigen Sulfoxylgruppe der Fall ist.

Durch einen größeren Zusatz von Eisenchlorid wird übrigens die Intensität dieser Reaktion noch um ein geringes gesteigert, wogegen ein Zusatz von Säure, selbst von Essigsäure, vollkommene Entfärbung hervorruft.

Man verwendet deshalb für diese Reaktionen am besten die nur ganz schwach snuer reagierenden SO_3H-Salze.

Allgemeine Eigenschaften dieser Phenol-sulfonsäuren und ihrer Salze.

Die freien Sulfonsäuren des Phenols, welche dieser Abhandlung zu Grunde liegen (*o*-, *p*- und 2.4-Disulfonsäure), sind sämtlich außerordentlich leicht in Wasser löslich. Ihre erhöhte Zersetzlichkeit in freiem Zustande und die Schwierigkeit ihrer Reindarstellung, infolge ihrer großen Löslichkeit, haben mich bis jetzt davon abgehalten, sie in fester Form herzustellen.

Es sind durchweg starke Säuren, welche in der Lage sind, zwei Reihen von Salzen zu bilden, und zwar beteiligen sich entweder nur die Sulfoxylgruppen an der Salzbildung (SO_3H-Salze), oder es sind Sulfoxyl- und Hydroxylgruppen abgesättigt (OH-Salze).

Was die Angaben von Kekulé und anderen Autoren über die Salze dieser Säuren anbetrifft, so sind sie zum Teil recht ungenau und widersprechen sogar in einzelnen Fällen direkt meinen Befunden, was vielleicht darauf zurückgeführt werden kann, daß diesen früheren Autoren infolge unzulänglicher Trennungsmethoden weniger reine Präparate zur Verfügung standen.

Das Aussehen dieser Salze ist natürlich weiß[1]), doch zeigen sie die Neigung, sich an der Luft, besonders in Lösung, bräunlich oder rötlich zu färben. In gesteigertem Maße ist dies der Fall bei den Sulfonsäuren mit orthoständiger Sulfoxylgruppe, besonders bei der *o*-Sulfonsäure selbst.

Durch Carbonate werden nur die Sulfoxylgruppen glatt abgesättigt (SO_3H-Salze). Nach Absättigung dieser Sulfoxylgruppen verschwindet die blaue Kongo-Reaktion (bequemster Indicator).

Sehr langsam jedoch und unvollkommen wird durch Carbonate aber auch die Hydroxylgruppe abgesättigt, und zwar, was auch zu erwarten ist, am raschesten bei der am stärksten sauren 2.4-Disulfonsäure.

Die SO_3H-Salze zeigen auf blauem Lackmuspapier sehr schwach saure Reaktion, während die OH-Salze sämtlich starke Neigung zur Hydrolyse haben, und infolgedessen rotes Lackmuspapier bläuen.

Die OH-Salze der schwächeren Basen, wie Zinkoxyd und Tonerde, scheinen unter normalen Bedingungen in wäßriger Lösung überhaupt nicht mehr existenzfähig zu sein. Wohl aber sind unter diesen Bedingungen noch relativ beständig die OH-Salze des Calciums, während diese Salze des Magnesiums eine eigenartige Mittelstellung einnehmen.

Entsprechend dem verschieden stark ausgeprägten sauren Charakter dieser Säuren ist nämlich die Beständigkeit ihrer OH-Magnesiumsalze auch eine verschiedene.

Die Beständigkeit nimmt zu in der Reihenfolge *p* : *o* : Disulfonsäure, und wenn das von mir oben schon erwähnte neue SO_3H-Magnesiumsalz mit violetter Eisenreaktion, welches ich aus den letzten Mutterlaugen der *o*-Sulfonierung isolieren konnte, tatsächlich das Salz der *m*-Säure sein sollte, wie ich vermutete, dann darf ich sagen, daß die Neigung zur Hydrolyse bei den OH-Magnesiumsalzen dieser Phenolsulfonsäuren in der Reihenfolge *m* : *p* : *o* : Disulfonsäure abnimmt. Identisch mit dieser Abnahme der Neigung zur Hydrolyse ist wohl eine Zunahme der sauren Eigenschaften in gleichem Sinne.

Vor kurzem[2]) habe ich nun auf eine Anzahl von Fällen aufmerksam gemacht, in denen der saure Charakter von isomeren Benzolabkömmlingen ganz regelmäßig in der Reihenfolge *m* : *p* : *o* zunimmt, und ich habe dort die Vermutung ausgesprochen, daß dem möglicherweise ein Gesetz zu Grunde liegt. Das Verhalten der OH-Magnesiumsalze dieser Phenolsulfonsäuren würde nun durchaus eine solche allgemeine Annahme rechtfertigen.

---

[1]) Abgesehen von Salzen, bei denen das Kation Ursache der Färbung ist.
[2]) Journ. prakt. Chem. [2] 75, 54.

Durch folgende Versuchsanordnung wird dieses verschiedene Verhalten bei der Hydrolyse sehr schön zum Ausdruck gebracht.

Man stelle sich je 100 ccm Lösung der verschiedenen SO_3H-Magnesiumsalze dar, so daß jede Lösung einer 2-prozentigen Phenollösung entspricht.

Da jedoch die *o*-Säure, wie auch die 2.4-Disulfonsäure, als SO_3H-Magnesiumsalze nur schwer zur Krystallisation gebracht werden können, so geht man bei ihnen besser von den gut krystallisierenden SO_3H-Bariumsalzen aus und setzt diese mit der berechneten Menge Magnesiumsulfat um. Nach dem Abfiltrieren bringt man dann die Lösung durch Eindampfen auf 100 ccm.

Ein kleiner Überschuß von Magnesiumsulfat schadet übrigens nichts.

Die 2 g Phenol äquivalenten Mengen dieser Salze sind:

5.4 g *o*-Ba-Salz	9.8 g 2.4-disulf.-Ba-Salz
5.5 g *p*-Mg-Salz	5.5 g *m* (?)-Mg-Salz [1]).

Hat man nun daraus je die 100 ccm Lösung der SO_3H-Magnesiumsalze hergestellt, so setzt man jeder Lösung 0.5 g gebrannte Magnesia zu, erwärmt kurze Zeit bis in die Nähe des Siedepunktes und läßt dann unter zeitweiligem Schütteln einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen.

Die Magnesia, welche übrigens etwas mehr ist, als der Theorie entspricht, geht in allen Fällen bis auf wenige schleimige Flocken in Lösung. Von diesen Flocken wird dann abfiltriert.

Werden nun diese klaren Lösungen in ein Wasserbad von 80° eingesetzt, so scheidet nur die *m*-(?)-Säure reichliche Flocken von Magnesia ab.

Bei 100° erleidet auch die *p*-Säure Hydrolyse unter Abscheidung von Magnesia, jedoch weniger stark, als es bei der *m*-(?)-Säure bei dieser Temperatur der Fall ist.

Beim Wiedererkalten der Lösungen geht dann diese hydrolytisch abgespaltene Magnesia, welche übrigens noch Spuren organischer Bestandteile (Adsorption?) enthält, wieder vollkommen und rasch, besonders bei der *p*-Säure, in Lösung.

Weder die *o*-Säure, noch die 2.4-Disulfonsäure erleiden dagegen unter diesen Bedingungen eine Hydrolyse unter Abscheidung von Magnesia. Beim Lösen des durch Eindampfen leicht krystallinisch erhältlichen OH-Mg-Salzes der *o*-Säure kann man jedoch stets beobachten, daß auch hier eine geringe hydrolytische Abscheidung von Magnesia stattfindet.

---

[1]) Von diesem vermutlichen *m*-Salze standen mir nur etwa 2 g zur Verfügung, so daß ich hiervon eben entsprechend weniger Lösung herstellte.

Der Unterschied im sauren Charakter der *o*-Säure und der 2.4-Disulfonsäure tritt aber deutlich zutage, wenn man in die heiße Lösung ihrer OH-Salze mit solchen Basen, welche unlösliche Carbonate bilden, Kohlensäure einleitet. Hierfür eignen sich ganz gut die obigen Lösungen der OH-Magnesiumsalze.

Die Lösung des *o*-Salzes scheidet schon nach einigen Minuten Magnesiumcarbonat ab, welches auch nach tagelangem Stehen nicht wieder in Lösung geht. Die Lösung des 2.4-disulfonsauren Salzes bleibt dagegen selbst nach stundenlangem Durchleiten von Kohlensäure noch vollkommen klar.

Die oben hergestellten Lösungen der OH-Magnesiumsalze zeigen übrigens auch nach dem Verdünnen mit etwa dem gleichen Volumen Wasser noch die angegebenen Eigenschaften.

Gleichfalls interessant ist das Verhalten der Bleisalze dieser Säuren [1].

Stellt man sich nämlich heiße, nicht zu verdünnte, Lösungen der SO_3H-Bleisalze dieser Säuren her — am besten geht man dabei von den Ba-Salzen aus, fällt mit Schwefelsäure das Ba als Sulfat aus, filtriert ab und neutralisiert heiß mit soviel Bleicarbonat, daß die Lösung eben keine blaue Kongo-Reaktion mehr zeigte — und läßt man dann diese Lösungen erkalten, so zeigt es sich, daß mit zunehmender Acidität bei diesen Säuren die Neigung, spontan in basischere Salze überzugehen — unter gleichzeitiger Bildung saurerer Salze —, wächst.

Diese basischeren Salze sind nämlich alle mindestens sehr schwer löslich in Wasser und krystallisieren deshalb aus.

Die Lösung des *p*-Salzes scheidet nun beim Erkalten nichts ab.

Die Lösung des Salzes der saureren *o*-Säure scheidet sehr wenig des normalen OH-Bleisalzes ab, wobei die darüber stehende Mutterlauge infolge dessen eine schwach kongosaure Reaktion annimmt, und in bedeutend stärkerem Maße findet eine solche spontane Bildung des normalen OH-Bleisalzes aus dem SO_3H-Bleisalze bei der sauersten dieser drei Säuren, bei der 2.4-Disulfonsäure [2], statt.

Bei Erwärmen lösen sich diese alkalisch reagierenden Salze natürlich wieder in ihrer Mutterlauge auf, unter Wiederherstellung der gegen Kongo neutralen Reaktion.

---

[1] Die vermutliche *m*-Säure, welche ich übrigens zum Vergleiche auf andere Weise nächstens herstellen werde, habe ich schon aus Mangel an Material zu diesen Bleisalz-Versuchen nicht herangezogen.

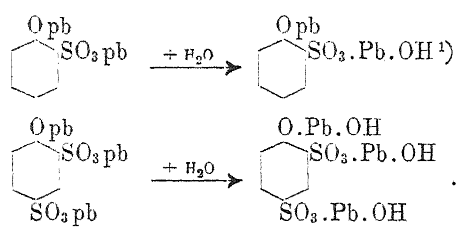
[2] Weinhold, Ann. d. Chem. **143**, 58 [1867] beobachtete schon dieses Verhalten der Disulfonsäure, deren Konstitution er übrigens nicht kannte.

In kaltem Wasser scheinen diese OH-Bleisalze recht schwer löslich zu sein, und sich darin auch nur langsam in noch basischere Salze umzuwandeln. Beim Kochen mit Wasser dagegen gehen sie rasch in solche noch basischere Salze über, welche unlöslich sind, und nach mehrmaligem Auskochen mit frischem Wasser nichts mehr an dieses abgeben.

Der dabei in Lösung gegangene Anteil läßt beim Erkalten dann wieder, wie oben, einen Teil als OH-Bleisalz auskrystallisieren, während ein auf Kongopapier schwach sauer reagierendes Salz in Lösung bleibt.

Der durch Auskochen des OH-Bleisalzes der *o*-Säure unlöslich gebliebene Rückstand stellt das einfach basische Bleisalz dar, während unter denselben Bedingungen das OH-Bleisalz der Disulfonsäure in das dreifach basische Bleisalz übergeht.

Also ist bei dem SO_3H-Bleisalze der *p*-Säure unter diesen Bedingungen gar keine Neigung, und bei diesem Salze der *o*-Säure nur geringere Neigung, als im Falle der 2.4-Disulfonsäure, vorhanden, spontan in das OH-Bleisalz überzugehen, und weiterhin geht dieses letztere Salz der *o*-Säure durch Auskochen mit Wasser auch in ein weniger basisches Salz über, als es bei der saureren Disulfonsäure der Fall ist.



Übereinstimmend mit dem Grade der Basizität der unlöslich bleibenden Bleisalze erhielt ich aus 5 g des *o*-OH-Bleisalzes nach dreimaligem Auskochen mit Wasser 1.8 g des einfach basischen Salzes, während ich aus 5 g des OH-Bleisalzes der Disulfonsäure unter genau denselben Bedingungen nur 0.8 g des dreifach basischen Salzes erhielt.

Zu bemerken wäre noch, daß auch die *p*-Säure unlösliche basische Bleisalze bildet. Durch Kochen des leicht löslichen SO_3H-Bleisalzes der *p*-Säure mit Bleioxyd läßt sich dieses vollkommen aus seiner Lösung abscheiden, nur erfolgt in diesem Falle die Bildung der basi-

---

[1]) Die Annahme, daß der basische Bleirest in der Sulfoxylgruppe sitzt, ist willkürlich.

scheren Salze nicht spontan, wie es bei der *o*-Säure, oder der Disulfonsäure, der Fall ist.

Was endlich das krystallographische Verhalten der Salze dieser Phenolsulfonsäuren anbetrifft, so habe ich eine große Anzahl der verschiedensten Salze dieser Säuren, selbst der Salze mit noch unbekannter Konstitution, untersucht und habe bei allen ganz allgemein parallele Auslöschung zwischen gekreuzten Nicols konstatiert, sowie das Vorhandensein von 2 optischen Achsen.

Demnach gehören diese Krystalle alle dem rhombischen System an.

Vorschriften zur Darstellung und Trennung der durch direkte Sulfonierung mit Schwefelsäure entstehenden Sulfonsäuren des Phenols.

Wie aus dem vorhergehenden ersichtlich ist, gelang es mir in keinem Falle, die Sulfonierung des Phenols derart zu leiten, daß nur eine einheitliche Sulfonsäure entsteht, und da die freien Sulfonsäuren selbst außerordentlich leicht in Wasser löslich sind, so ist man gezwungen, wenn man sie einigermaßen rationell und in reiner Form abscheiden will, den Umweg über geeignete Salze einzuschlagen, welche sich durch fraktionierte Krystallisation trennen lassen.

Je nachdem man nun Wert auf die Gewinnung der einen oder anderen Säure legt, müssen auch die Sulfonierungsbedingungen entsprechend geändert werden. Am schwierigsten ist, abgesehen von der *m*-Säure, die Phenol-*o*-sulfonsäure zugänglich, und man muß sich zu ihrer Herstellung damit begnügen, ein verhältnismäßig orthoreiches Gemenge in seine Bestandteile zerlegen zu können. Folgende Vorschrift nun führt zu einem Gemenge, welches im wesentlichen aus etwa 2 Teilen *o*-Säure und 3 Teilen *p*-Säure besteht, und gibt auch hinsichtlich der Gesamtausbeute an Sulfonsäuren recht gute Resultate (gegen 95 %).

200 g Phenol werden geschmolzen und bei 35–40° (beginnend bei 40° = Schmelzpunkt des Phenols) mit 100 g Schwefelsäuremonohydrat (= 100-proz. Schwefelsäure) unter gutem Rühren vermischt. Jetzt kann, ohne daß das Gemenge fest wird, weiter abgekühlt werden, worauf man nicht über 20° weitere 200 g dieser Schwefelsäure zulaufen läßt. Man läßt dann noch etwa 6—8 Stunden bei dieser Temperatur weiter rühren und gießt schließt das Reaktionsgemenge unter gutem Rühren in mindestens $1^1/_2$ l Wasser.

Die Hauptmenge der überschüssigen Schwefelsäure wird dann der besseren Form des abgeschiedenen Sulfats halber am besten mit Bleicarbonat, oder auch Kreide (der entstehende Gips ist jedoch in diesem Gemenge relativ leicht löslich), erst ausgefällt, worauf man dann nach dem Abfiltrieren noch soviel Bariumcarbonat zusetzt, daß eben die kongoblaue Reaktion verschwindet (= Bildung des SO_3H-Salzes). Ein längeres Kochen mit Überschuß des Carbonats ist zu vermeiden, da dadurch schon langsam die schwer löslichen OH-Bariumsalze gebildet werden.

Das Erwärmen der die freien Säuren enthaltenden Lösung ist nicht sehr gefährlich, da unter diesen Umständen eine Umwandlung der *o*-Säure in die *p*-Säure, welche man nach Kekulé erwarten sollte, bestimmt nicht stattfindet (s. o.), sondern höchstens, jedoch nur sehr langsam, eine geringe Abspaltung der Sulfoxylgruppe, in erster Linie bei der *o*-Säure, stattfinden könnte.

Die nach der Neutralisation von etwa noch entstandenem Niederschlag getrennte Lösung der SO_3H-Bariumsalze wird hierauf — am besten auf 2—3 Mal — soweit eingedampft, bis die kalte Mutterlauge, welche über den ausgeschiedenen Krystallen steht, das spez. Gewicht von etwa 1.18—1.20 zeigt. Zuerst krystallisieren hierbei nur die körnigen, in Krustenform fest am Boden des Gefäßes haftenden Krystalle des *o*-Salzes aus, während zuletzt auch die leicht erkenntlichen, feinen, filzigen Nadeln des bedeutend leichter löslichen *p*-Salzes auszukrystallisieren beginnen, welche in lockerer Form die ganze Flüssigkeit erfüllen, so daß sie wie gelatiniert aussieht. Ist zuviel von diesem *p*-Salz schon auskrystallisiert, so bringt man vor dem Absaugen den größten Teil davon durch vorsichtigen Zusatz kalten Wassers wieder in Lösung. Die abgeschiedenen Krystalle des *o*-Salzes können von der anhängenden Mutterlauge, sowie von den letzten Resten des mit auskrystallisierten *p*-Salzes leicht getrennt werden durch vorsichtiges Waschen mit kaltem Wasser, welches solange fortgesetzt wird, bis das ablaufende Waschwasser, welches natürlich mit der Mutterlauge vereinigt wird, etwa das spez. Gewicht 1.08—1.09 hat. Man erhält so etwa 25 % der Theorie, vom Phenol aus gerechnet, an rohem *o*-Ba-Salz direkt auskrystallisiert.

Die Mutterlauge, welche jetzt im wesentlichen aus einem Gemenge von etwa 80 % *p*-Salz und 20 % *o*-Salz besteht, wird hierauf mit Wasser verdünnt, durch Umsetzen mit der nötigen Menge Magnesiumsulfat in eine Lösung der SO_3H-Magnesiumsalze verwandelt und wieder entsprechend eingedampft. Es scheiden sich beim Erkalten jetzt die großen, oft mehrere Zentimeter langen, flachen Säulen und Platten des *p*-Salzes aus, welche Neigung zur Drusenbildung zeigen. Die Möglichkeit, daß *o*-Salz mit auskrystallisiert, ist jedenfalls bis zu einer Konzentration der Mutterlauge vom spez. Gew. 1.22 ausgeschlossen, und bei noch stärkerem Eindampfen krystallisieren kaum mehr nennenswerte Mengen des *p*-Salzes aus.

Das so abgeschiedene *p*-Mg-Salz kann nun ganz ähnlich, wie im Falle des *o*-Ba-Salzes, direkt auf der Nutsche gewaschen werden, jedoch ist hierbei noch größere Vorsicht nötig wegen der größeren Löslichkeit. Man wäscht etwa bis zum spez. Gew. 1.12—1.13 des Ablaufes.

Aus der so zuletzt erhaltenen Mutterlauge kann nun durch längeres Kochen mit Kalkmilch alle Magnesia wieder ausgefällt werden[1]. Nach dem Abfiltrieren der abgeschiedenen Magnesia können durch Zusatz von Schwefelsäure dann die freien Säuren wieder zurückgebildet werden, welche sich nach dem Abfiltrieren vom Gips durch Neutralisieren mit Bariumcarbonat wieder wie oben in *o*- und *p*-Salz zerlegen lassen.

---

[1] Beim Kochen mit Bariumhydroxyd, welches rascher zum Ziele führen würde, fallen die schwerlöslichen OH-Bariumsalze dieser Säuren zugleich mit der Magnesia aus.

Auf diese etwas komplizierte Weise können jedoch nur noch höchstens 10—15% der Theorie an Gesamtsulfonsäuren herausgeholt werden. Gegen 10% bleiben sicher noch in Lösung, weil die Abscheidung am Schlusse deshalb erschwert ist, weil noch andere Säuren in dieser Mutterlauge stecken.

In etwas einfacherer Weise kann nun diese Mutterlauge, aus welcher die Hauptmenge der *o*- und *p*-Salze schon abgeschieden ist, nach folgender Trennungsmethode weiter verarbeitet werden, welche sich auf die Verschiedenheit der Löslichkeit der SO_3H- und OH-Magnesiumsalze gründet.

Diese Trennungsmethode ist auch besonders dann zu empfehlen, wenn in dem Gemenge nur wenig *o*-Säure enthalten ist.

Wie ich schon erwähnt habe, ist nämlich von den SO_3H-Magnesiumsalzen dieser beiden Säuren das *o*-Salz seiner außerordentlich großen Löslichkeit halber kaum zur Krystallisation zu bringen, wohl aber sehr leicht das *p*-Salz. Umgekehrt scheinen die Verhältnisse bei den OH-Magnesiumsalzen dieser Säuren zu liegen, soweit das entsprechende Salz der *p*-Säure wegen seiner großen Neigung zum hydrolytischen Zerfall in der Wärme (s. o.) überhaupt in Betracht kommen kann. Jedenfalls ist das OH-Magnesiumsalz der *o*-Säure noch schwerer löslich, als das SO_3H-Magnesiumsalz der *p*-Säure.

Man verwandelt nach dieser Trennungsart das ganze Säuregemenge zuerst in die SO_3H-Magnesiumsalze und trennt in der angegebenen Weise den Hauptanteil des *p*-Salzes durch Krystallisation. Man verdünnt sodann die übrigbleibende Mutterlauge vom spez. Gew. von etwa 1.22 mit mindestens der doppelten Menge Wasser und setzt heiß soviel Magnesia zu, als davon in Lösung geht. Da diese Flüssigkeit direkt sehr schlecht filtrieren würde, so kocht man sie erst einige Zeit mit etwas Filtrierpapierbrei (aus Filtrierpapier und Wasser), filtriert dann ab und dampft etwa bis zum ursprünglichen Volumen der Mutterlauge ein bezw. soweit, daß die über den abgeschiedenen Krystallen stehende kalte Mutterlauge etwa das spez. Gew. 1.26 hat. Diese so abgeschiedenen körnigen Krystalle sind das OH-Magnesiumsalz der *o*-Säure.

Aus der jetzt resultierenden Mutterlauge kann nach Zusatz von soviel Schwefelsäure, daß eben noch keine kongoblaue Reaktion eintritt, nochmals auf genau dieselbe Weise, wie bisher, eine kleinere Menge des SO_3H-Magnesiumsalzes der *p*-Säure, wie auch des OH-Magnesiumsalzes der *o*-Säure gewonnen werden.

Wie ich schon am Schlusse der ersten Trennungsmethode angegeben habe, enthalten nun diese zuletzt übrig bleibenden Mutterlaugen der Mg-Salze noch andere Säuren. Diese sind wohl zum Teil die Sulfonsäuren, welche aus den ständigen Begleitern des aus Steinkohlenteer gewonnenen Phenols entstanden sind.

Außerdem scheint jedoch in dieser Lösung, wie ich schon erwähnt habe, auch die Phenol-*m*-sulfonsäure zu stecken, deren Bildung auf diesem Wege wohl schon vermutet wurde, welche aber noch nicht einwandfrei aus dem Gemenge der so direkt gebildeten Phenolsulfonsäuren isoliert wurde.

Durch Kochen mit überschüssigem Bariumhydroxyd wird aus diesen letzten Mutterlaugen, zugleich mit der Magnesia, fast alle *o*- und *p*-Säure, sowie die 2.4-Disulfonsäure in Gestalt ihrer sehr schwerlöslichen OH-Bariumsalze ausgefällt. Beim Eindampfen der dann verbleibenden, filtrierten Lösung krystallisiert nur noch sehr wenig dieser schwer löslichen OH-Bariumsalze aus.

Das in Lösung verbleibende Salz konnte ich nur durch starkes Eindampfen in lockeren, kugeligen Konglomeraten zur Krystallisation bringen.

Besser krystallisierte ein daraus gewonnenes SO_3H-Bariumsalz, und zwar in großen, flachen Tafeln. Dieses ist bedeutend leichter löslich und hat auch eine ganz andere Krystallform, als die entsprechenden Salze der drei anderen Säuren.

Auch ein SO_3H-Magnesiumsalz konnte ich daraus in feinen Blättchen und Schüppchen gewinnen, welches ganz anders aussieht und auch viel leichter löslich ist, als das entsprechende *p*-Salz, doch schwerer löslich, als die schon in geringsten Wassermengen löslichen Salze der *o*- und 2.4-Disulfonsäure.

Seiner Leichtlöslichkeit halber konnte ich es leider nicht ganz rein erhalten, doch stimmte die Analyse leidlich auf eine Phenol-*m*-sulfonsäure.

Ob dieses SO_3H-Magnesiumsalz, oder auch das neue SO_3H-Bariumsalz, sich wirklich von der *m*-Säure ableiten, müssen spätere Versuche noch ergeben.

Will man nun ein *para*-reicheres Sulfoniergemenge erhalten, welches jedenfalls höchstens ganz geringe Mengen Disulfonsäure enthält, so verfährt man so, daß man 200 g Phenol mit 220 g etwa 95-prozentiger Schwefelsäure (»66er«) unter gutem Rühren 6—8 Stunden auf 90—100° erhitzt. Am Schlusse kühlt man dann etwas ab und gibt bei 70—75° 50 ccm Wasser zu, worauf man rasch weiter abkühlt. Durch diesen Wasserzusatz wird ein Festwerden der Sulfonierung beim Erkalten vermieden.

Man erzielt auf diese Weise die Bildung von jedenfalls über 80 % *p*-Säure, wogegen auch die *o*-Säure in immerhin erheblichen Mengen noch zugegen ist. Unsulfoniertes Phenol ist nur sehr wenig vorhanden.

Aus einer nach dieser Vorschrift hergestellten Sulfonierung konnte ich ein relativ schwerer lösliches Al-Salz isolieren, welches weder das Salz der *o*- oder *p*-Säure, noch das der Disulfonsäure ist. Ob es das Salz der *m*-Säure ist, vermag ich auch hier nicht zu entscheiden.

Nach den Schlüssen, welche ich aus den schon oben mitgeteilten Resultaten meiner Versuche zur Gewinnung möglichst ortho-reicher Reaktionsgemenge gezogen habe, müßte nun die größte Aussicht zur Erlangung einer möglichst *para*-reichen Sulfonierung darin bestehen, daß man zur Sulfonierung eine noch konzentriertere Schwefelsäure, event. mit Schwefelsäureanhydridgehalt, verwendet, und mit der Temperatur nicht zu hoch geht, um die Bildung von Disulfonsäure zu vermeiden.

Von dieser letzteren, d. h. der 2.4-Disulfonsäure, erhielt ich durch 6—8-stündiges Erhitzen unter gutem Rühren von 200 g Phenol mit 800 g etwa 95-prozentiger Schwefelsäure (»66er«) auf 90—100° ca. 70 % der Theorie.

Getrennt wird die so entstandene Disulfonsäure von der zugleich gebildeten *p*-Säure am besten mit Hilfe des SO_3H-Bariumsalzes, welches übrigens schon Griess[1]) zur Abscheidung dieser Säure benützt hat.

Zu diesem Zwecke wird das Reaktionsgemenge mit ca. 3 l Wasser verdünnt und dann genau, wie ich es für die Trennung der *o*-Säure von der *p*-Säure über die Bariumsalze angegeben habe, weiter verarbeitet. Die *p*-Säure beginnt hierbei, bei einem spez. Gewichte von etwa 1.22—1.24 der Mutterlauge auszukrystallisieren.

[1]) Ann. d. Chem. **137**, 69.

o-Säure scheint sich unter diesen Bedingungen höchstens in kaum nennenswerter Menge zu bilden.

Das so abgeschiedene SO_3H-Bariumsalz dieser 2.4-Disulfonsäure, welches in schönen, großen Prismen mit charakteristischen Flächen krystallisiert, enthält geringe Mengen einer anscheinend isomeren Disulfonsäure, welche gleichfalls eine rote, jedoch schwächere Eisenchloridreaktion gibt und sich von der 2.4-Disulfonsäure durch starkes Eindampfen des OH-Magnesiumsalzes trennen läßt, wobei nur diese neue Säure schließlich auskrystallisiert.

Eine befriedigendere Disulfonierung des Phenols wird erzielt, wenn man es bei 20—30° mit 4 Teilen einer Schwefelsäure, welche 2 Moleküle Schwefelsäureanhydrid enthält, 6–8 Stunden rührt. Eine geringere Schwefelsäuremenge zu verwenden, empfiehlt sich nicht, da sonst das Gemenge fest wird.

Da ich durch diesen Versuch nur feststellen wollte, ob eine Disulfonierung des Phenols bei gewöhnlicher Temperatur möglich ist, so habe ich das entstandene Reaktionsprodukt auf einen etwaigen Gehalt an anderen Phenolsulfonsäuren nicht weiter untersucht.

Sollte sich die Notwendigkeit einer Trennung dieser 2.4-Disulfonsäure von der *o*-Säure ergeben, so eignen sich zu diesem Zwecke am besten die Hydroxylsalze des Calciums, und vor allem des Magnesiums. In beiden Fällen ist das *o*-Salz am schwersten löslich.

Alle diese durch Trennung erhaltenen Salze der *o*-Säure, der *p*-Säure und der 2.4-Disulfonsäure, sind übrigens durch Umkrystallisation sehr leicht vollkommen rein zu erhalten.

Löslichkeit und Beschreibung der dargestellten Salze.

Im allgemeinen ist es nicht möglich, bei sulfonsauren Salzen eine Schmelzpunktsbestimmung zu machen, da sie sich vorher zersetzen. Der Grund mag darin liegen, daß alle Salze in der Regel bei einer verhältnismäßig hohen Temperatur schmelzen, bei welcher diese organischen Salze eben nicht mehr beständig sind. Infolgedessen fehlt diesen Salzen eines der allerwichtigsten Kriterien bezüglich ihrer Identifizierung und ihrer Reinheit.

Wenn man nun auch in Einzelfällen, wie bei dem Kalium- und Natriumsalz der *o*-Phenolsulfonsäure, oder beim Kaliumsalz der *p*-Phenolsulfonsäure, ein Schmelzen beobachten kann, so zeigt sich doch bei näherer Betrachtung, daß dies kein echtes Schmelzen ist, sondern vielmehr nur eine Zersetzung unter Abscheidung von Phenol, welches bei der noch relativ niedrigen Temperatur zuerst in flüssigem Zustande austritt, wodurch die Erscheinung des Schmelzens vorgetäuscht wird.

Um nun dem infolge des Fehlens der Möglichkeit einer Schmelzpunktsangabe vorhandenen Mangel eines wichtigen Kriteriums abzuhelfen, habe ich jeweils das spez. Gewicht der kalt gesättigten wäßrigen Lösungen dieser Salze festgestellt. Ich führte diese Bestimmungen bei »gewöhnlicher« und nicht bei absolut konstanter Temperatur aus, da die dadurch verursachten geringen Beobachtungsfehler mir für diesen Zweck ganz unwesentlich schienen. Ich stellte mir hierzu jeweils die betreffenden reinen Salze her, welche höchstens noch geringe Mengen anorganischer Salze beigemengt enthielten, und kry-

stallisierte sie solange um, bis das spez. Gewicht der Mutterlaugen konstant blieb, was in den meisten Fällen schon beim zweiten Umkrystallisieren der Fall war.

Das so festgestellte spez. Gewicht der kalt gesättigten, wäßrigen Lösungen dieser Salze nenne ich ihre »Löslichkeitszahl«.

Die so gewonnenen Löslichkeitszahlen leisteten mir außerordentlich wichtige Dienste beim Aufsuchen der Methoden zur rationellen Trennung der hier behandelten Phenolsulfonsäuren.

Diese Löslichkeitszahlen geben auch gewisse Anhaltspunkte für die tatsächliche Löslichkeit in Wasser, insofern als nämlich bei den Salzen dieser Sulfonsäuren, was ich durch Versuche feststellte, jeweils 0.05—0.07, um welche Zahl das spez. Gewicht ihrer Lösungen höher ist als 1, einem Gehalt von etwa 10 g wasserfreien Salzes in 100 ccm entsprechen.

Es scheint übrigens, daß beim Auflösen gleicher Gewichtsmengen verschiedener Salze (wasserfrei berechnet!) derselben Säure die Lösung desjenigen Salzes, welches das schwerere Kation enthält, auch ein etwas höheres spez. Gewicht aufweist.

In erster Linie stellte ich mir Salze mit solchen Basen dar, bei welchen störende katalytische Oxydationswirkungen am wenigsten zu erwarten sind, und dies trifft ganz besonders für die Salze der Leichtmetalle zu.

Im folgenden habe ich der Übersichtlichkeit halber die bei gewöhnlicher Temperatur bestimmten Löslichkeitszahlen der von mir hergestellten Salze zusammengestellt, und zwar habe ich diese Zahlen für beide möglichen Reihen von Salzen, soweit solche existenzfähig sind, festgestellt.

Die Hydroxylsalze von Aluminium und Zink sind unter diesen Bedingungen nicht existenzfähig.

Bemerken möchte ich noch hier, daß diejenigen Salze dieser Sulfonsäuren, welche leicht in Wasser löslich sind, im allgemeinen auch leicht in Alkohol löslich sind.

Löslichkeitszahlen der phenolsulfonsauren Salze.

	K		Na		Ba		Sr	
	SO_3H	OH	SO_3H	OH	SO_3H	OH	SO_3H	OH
ortho	1.140	∞	1.115	∞	1.060	1.004*	1.320	1.010*
para	1.090	∞	1.065	∞	1.140	1.020*	1.180	1.110*
2.4-Disulfonsäure	1.090	∞	1.240	∞	1.035	0*	1.295	1.065

	Ca		Mg		Pb		Al	Zn
	SO_3H	OH	SO_3H	OH	SO_3H	OH	SO_3H	SO_3H
ortho	∞	1.065*	∞	1.060	∞	0*	∞	∞
para	∞	1.090*	1.090	Hydrolyse	1.180	0*	∞	1.150
2.4-Disulfonsäure	∞	1.170	∞	∞	∞	0*	∞	∞

Löslichkeitszahl der Salze unbekannter Konstitution:

SO_3H-Aluminiumsalz	aus der	*para*-Sulfonierung		= 1.090.
SO_3H-Bariumsalz	»	» *ortho*-	»	= 1.310.
SO_3H-Magnesiumsalz	»	» *ortho*-	»	= 1.200.
OH-Magnesiumsalz	»	» Disulfonierung		= 1.060.

∞ = Löslichkeitszahl größer als 1.320. Diese letztere entspricht etwa einer 50-prozentigen Lösung.

0 = Löslichkeitszahl kleiner als 1.004. Diese letztere entspricht einer Löslichkeit von weniger als 1%.

* = Löslichkeit in heißem Wasser kaum verschieden von der in kaltem Wasser.

Es folgt nun die Beschreibung der dargestellten Salze, von welchen ich jedoch nur diejenigen analysiert habe, welche mir besonders charakteristisch erschienen.

SO_3H-Kaliumsalze.

Kaliumbestimmung als Kaliumsulfat im Porzellantiegel durch Veraschen (ein Platintiegel würde durch das dabei entstehende Kaliumsulfid angegriffen), dann Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und vorsichtiges Abrauchen im Sandbade. Zum Schlusse muß noch bis zur Gewichtskonstanz mindestens eine Stunde lang geglüht werden.

ortho: Ziemlich groß werdende, flache Nadeln, bei welchen ich — im Gegensatz zu den Angaben von Kekulé oder Jul. Post — keinen Krystallwassergehalt konstatieren konnte. (Gewichtskonstanz noch bei 160—170°.)

Sie schmelzen unter Zersetzung bei 255—260°.

0.4250 g Sbst.: 0.1732 g K_2SO_4. — 0.3289 g Sbst.: 0.1344 g K_2SO_4. — 0.4423 g Sbst.: 0.1802 g K_2SO_4.

$C_6H_4(OH).SO_3K$. Ber. K 18.4. Gef. K 18.3, 18.35, 18.3.

para: Sechseckige, nadelige Tafeln, welche gleichfalls kein Krystallwasser enthalten (Gewichtskonstanz noch bei 160—170°). Sie schmelzen unter Zersetzung bei 325—330°.

0.5396 g Sbst.: 0.2215 g K_2SO_4. — 0.6103 g Sbst.: 0.2500 g K_2SO_4.

$C_6H_4(OH).SO_3K$. Ber. K 18.4. Gef. K 18.4, 18.4.

2.4-Disulfonsäure: derbe, zu Krusten vereinigte Prismen.

SO_3H-Natriumsalze.

ortho: Lockere, sich fettig anfühlende, glänzende Schüppchen und Nadeln, welche weit über 300° unter Zersetzung schmelzen.

para: Glänzende, bittersalzähnliche Krystallnadeln, welche nicht schmelzbar sind.

2.4-Disulfonsäure: Derbe Nadeln.

SO_3H-Bariumsalze.

Bariumbestimmung durch Abrauchen mit Schwefelsäure im Platintiegel.

ortho: Kleine, derbe, blätterige, warzenförmig sich vereinigende Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 100—110° weggeht. Sie sind in etwa

4 Teilen kochenden Wassers löslich. Beim Erkalten der Lösung krystallisiert dann etwa die Hälfte davon wieder aus.

1.8252 g Sbst. verl. bei 100—110° 0.0672 g H_2O. — 1.4136 g Sbst. verl. bei 100—110° 0.0519 g H_2O.

$[C_6H_4(OH).SO_3]_2Ba + H_2O$. Ber. H_2O 3.6. Gef. H_2O 3.7, 3.7.

0.3710 g wasserfr. Sbst.: 0.1790 g $BaSO_4$. — 0.4670 g wasserfr. Sbst.: 0.2251 g $BaSO_4$.

$[C_6H_4(OH).SO_3]_2Ba$. Ber. Ba 28.4. Gef. Ba 28.4, 28.4.

para: Feine, federförmig verfilzte, schneeweiße Nadeln, welche beim Krystallisieren die Flüssigkeit geléeartig erstarren machen.

2.4-Disulfonsäure: Derbe, große Prismen mit charakteristischen Flächen. Diese letzteren stellen Rechtecke, Trapeze, Rhomben und Sechsecke dar. Die Prismen, welche 4 Mol. Krystallwasser enthalten, erscheinen bald oben zugespitzt, bald tafelförmig, und sind etwa in 2 Teilen heißen oder in 15 Teilen kalten Wassers löslich. 3 Mol. Krystallwasser gehen leicht bei 100—110° schon weg, während das 4. Mol. glatt erst bei 160—170° weggeht (deckt sich mit den Angaben von Kekulé).

0.5274 g Sbst.: 0.267 g $BaSO_4$. — 0.3139 g Sbst.: 0.1588 g $BaSO_4$. — 2.0137 g Sbst. verl. bei 160—170° 0.3123 g H_2O.

$HO.C_6H_3{<}^{SO_3}_{SO_3}{>}Ba + 4H_2O$. Ber. Ba 29.8, H_2O 15.6.
Gef. » 29.7, 29.8, » 15.5.

OH-Bariumsalze.

ortho: Feine Schüppchen.
para: Sandiges Pulver.
2.4-Disulfonsäure: Feine Schüppchen.

SO_3H-Strontiumsalze.

ortho: Caseinähnliche, feinkrystallinische Masse.
para: Ziemlich große, blätterige Nadeln.
2.4-Disulfonsäure: Große Platten oder Säulen, welche sehr leicht verwittern.

OH-Strontiumsalze.

ortho: Krümliches Pulver.
para: Schuppige Blätter.
2.4-Disulfonsäure: Kurze, derbe, zu Krusten vereinigte Prismen.

OH-Calciumsalze.

ortho: Lockeres Krystallpulver.
para: Sandiges Pulver.
2.4-Disulfons. Wohl ausgebildete, sehr kleine, sechseckige Tafeln.

SO_3H-Magnesiumsalze.

Mg-Bestimmung als MgO durch direktes Veraschen im Platintiegel. Man streut zweckmäßig erst etwa die gleiche Menge Weinsteinsäure darauf, und erhitzt dann ganz vorsichtig, bis die Masse verkohlt ist. Hierauf glüht man

kräftig bis zur Gewichtskonstanz, was etwa 40 Minuten nach Verbrennung des Kohlenstoffs der Fall ist. Der Zusatz der Weinsteinsäure hat den Zweck, eine lockere Asche zu geben, welche sich leicht verglühen läßt, sowie eine sonst nicht zu vermeidende teilweise Oxydation zu $MgSO_4$ zu verhindern.

para: Große, oft mehrere Zentimeter lange, flache Säulen und Platten, die sich zu Drusen vereinigen. Die meisten Krystalle zeigen deutliche Schichtung. Sie besitzen große Neigung zu paralleler Verwachsung.

Das Salz enthält 8 Moleküle Krystallwasser. Von diesen gehen 6 Moleküle ganz glatt bei 110—120° weg, während die letzten 2 Moleküle langsam erst bei 140—150°, rascher bei 160—170° abgegeben werden.

0.2954 g Sbst.: 0.0234 g MgO. — 0.5061 g Sbst.: 0.0404 g MgO. — 1.6778 g Sbst. verloren bei 110—120° 0.3519 g H_2O, bei 160—170° 0.4657 g H_2O. — 1.5631 g Sbst. verloren bei 110—120° 0.3277 g H_2O, bei 160—170° 0.4328 g H_2O. — 1.5593 g Sbst. verloren bei 110—120° 0.3259 g H_2O, bei 160—170° 0.4333 g H_2O.

$[C_6H_4(OH).SO_3]_2Mg + 8H_2O$.

Ber. Mg 4.7, $6H_2O$ 21.0, $8H_2O$ 28.0.
Gef. » 4.8, 4.8, » 20.9, 20.9, 20.9, » 27.8, 27.7, 27.8.

OH-Magnesiumsalze.

ortho: Kleine, derbe, zu Krusten vereinigte Körner, die stets geringe Flocken von Magnesia enthalten, welche durch Hydrolyse entstanden sind.

SO_3H-Bleisalze.

Pb-Bestimmung als $PbSO_4$ im Porzellantiegel.

Die Substanz wird zuerst vorsichtig im Tiegel mit wenig Wasser durchfeuchtet, und dann allmählich mit etwa 10 Tropfen konzentrierter Salpetersäure versetzt, so daß nur eine mäßige Reaktion sich bemerkbar macht. Sodann werden 1—2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt. Wenn sich alles Blei in Bleisulfat verwandelt hat und keine Knöllchen mehr vorhanden sind, werden noch weitere 8 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt, wobei nach jedem Tropfen abgewartet werden muß, bis die Reaktion wieder nachgelassen hat. Schließlich wird sehr vorsichtig mit der Stichflamme angewärmt, um die Nitrierung zu Ende zu führen. Wenn keine roten Dämpfe mehr entweichen, wird im Sandbade, zuerst bei bedecktem Tiegel, weiter erhitzt, bis die Verkohlungsreaktion, welche oft nur wenige Sekunden dauert, vorüber ist. Dann wird bei offenem Tiegel abgeraucht und zuletzt noch 15—20 Minuten geglüht.

Wenn bei beginnendem Glühen der Rückstand nicht sehr rasch ziemlich rein weiß wird, so ist dies ein Zeichen dafür, daß eine teilweise Reduktion zu Schwefelblei stattgefunden hat, welches sich dann in der kompakten Masse nicht mehr in Bleisulfat verwandeln läßt.

para: Lange, verfilzte, seidenglänzende Nadeln.

OH-Bleisalze.

Diese Salze der *o*-Säure, wie auch der 2.4-Disulfonsäure, werden am besten hergestellt durch Neutralisieren einer heißen Lösung der entsprechenden

freien Säuren mit Bleicarbonat bis zum Verschwinden der blauen Kongo-Reaktion, worauf sich beim Erkalten der Lösung ein kleiner Teil des OH-Salzes spontan bildet und auskrystallisiert (s. o.). Zur Gewinnung größerer Mengen dieser OH-Salze empfiehlt es sich, die so resultierende Mutterlauge immer von neuem wieder in der Hitze mit Bleicarbonat zu neutralisieren, und dann wieder erkalten zu lassen.

ortho: Dünne, blätterige Nädelchen und Schüppchen mit $1/2$ Molekül Krystallwasser, welches bei 120—130° leicht weggeht.

0.3845 g Sbst.: 0.2999 g $PbSO_4$. — 0.6910 g Sbst.: 0.5380 g $PbSO_4$. — 1.5311 g Sbst. verloren bei 120—130° 0.0358 g H_2O.

$$C_6H_4<{O \atop SO_3}>Pb + {}^1/_2 H_2O. \quad \begin{matrix} \text{Ber. Pb } 53.3, & H_2O\ 2.3. \\ \text{Gef. » } 53.3,\ 53.2, & \text{» } 2.3. \end{matrix}$$

2.4-Disulfonsäure. Dünne Plättchen von rhombischer Gestalt mit 7 Molekülen Krystallwasser, welche erst bei 160—170° weggehen.

0.5574 g Sbst.: 0.4035 g $PbSO_4$. — 0.6620 g Sbst.: 0.4791 g $PbSO_4$. — 1.8492 g Sbst. verloren bei 160—170° 0.1831 g H_2O. — 1.9471 g Sbst. verloren bei 160—170° 0.2007 g H_2O.

$$\left[C_6H_3 \begin{matrix} \diagup O \\ -SO_3>Pb \\ \diagdown SO_3 \end{matrix}\right]_2 Pb + 7\,H_2O. \quad \begin{matrix} \text{Ber. Pb } 49.6, & H_3O\ 10.1. \\ \text{Gef. » } 49.4,\ 49.4, & \text{» } 9.9,\ 10.3. \end{matrix}$$

Basische OH-Bleisalze.

Spontan entstanden aus den OH-Bleisalzen durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser.

ortho: Einfach basisches Salz. Feines Krystallmehl ohne Krystallwasser (Gewichtskonstanz noch bei 170°).

0.3983 g Sbst: 0.3691 g $PbSO_4$. — 0.3703 g Sbst.: 0.3416 g $PbSO_4$. — 0.6342 g Sbst.: 0.5865 g $PbSO_4$.

$$\left[C_6H_4<{O \atop SO_3.Pb.OH}\right]_2 Pb. \quad \text{Ber. Pb } 62.8. \quad \text{Gef. Pb } 63.2,\ 63.0,\ 63.1.$$

2.4-Disulfonsäure. Dreifach basisches Salz. Feines Krystallpulver mit 3 Molekülen Krystallwasser, welche bei 130—140° weggehen.

0.3641 g Sbst.: 0.3397 g $PbSO_4$. — 0.3596 g Sbst.: 0.3338 g $PbSO_4$. — 1.9999 g Sbst. verloren bei 130—140° 0.1096 g H_2O. — 0.5808 g Sbst. verloren bei 130—140° 0.0314 g H_2O.

$$C_6H_3 \begin{matrix} \diagup O.Pb.OH \\ -SO_3.Pb.OH \\ \diagdown SO_3.Pb.OH \end{matrix} + 3H_2O. \quad \begin{matrix} \text{Ber. Pb } 63.5, & H_2O\ 5.5. \\ \text{Gef. » } 63.6,\ 63.4, & \text{» } 5.5,\ 5.4. \end{matrix}$$

SO_3H-Zinksalze.

para: Schön ausgebildete, bis zu mehreren Zentimetern lange, oben zugespitzte, derbe Prismen. Sie enthalten 7 Moleküle Krystallwasser und werden unter dem Namen zincum sulfocarbolicum seit langem als Desinfiziens zu medizinischen Zwecken verwendet.

Salze mit noch unsicherer oder unbekannter Konstitution.

SO_3H-Aluminiumsalz aus der *p*-Sulfonierung.

Ziemlich lange, blättrige, oben zugespitzte Nadeln, welche sehr leicht krystallisieren. Sie geben mit Eisenchlorid eine verhältnismäßig schwache violette Färbung.

SO_3H-Bariumsalz aus der *o*-Sulfonierung.

Große, flache Tafeln von quadratischer Form, oder zusammenhängende Nadeln, welche gleichfalls eine verhältnismäßig schwache, violette Eisenchloridreaktion geben.

SO_3H-Magnesiumsalz aus der *o*-Sulfonierung.

Sehr dünne, durchsichtige Plättchen und Schüppchen, welche eine violette Eisenchloridreaktion geben etwa von derselben Intensität wie die *p*-Salze. Nur ist das Violett im Falle der *p*-Säure rotstichiger.

Die Krystalle scheinen, genau wie das entsprechende Salz der *p*-Säure, 8 Moleküle Krystallwasser zu enthalten, welche, gleich wie dort, glatt erst bei 160—170° weggehen. Bei 110—120° gehen jedoch in diesem Falle schon mehr als 6 Moleküle weg.

Das Salz war leider nicht ganz rein zu erhalten; es enthielt noch Spuren von Gips, von der Herstellungsweise herrührend. Es scheint das Salz einer Phenol-monosulfonsäure (*meta*-?) zu sein.

0.4254 g Sbst.: 0.0354 g MgO. — 1.5012 g Sbst. verloren bei 160—170° 0.4090 g H_2O.

$$\left[C_6H_4<^{OH}_{SO_3}\right]_2 Mg + 8H_2O.$$ Ber. Mg 4.7, H_2O 28.0.
Gef. » 5.0, » 27.3.

OH-Magnesiumsalz aus der Disulfonierung.

Zu Krusten vereinigte, kleine, harte Körner, welche ähnlich aussehen, wie das entsprechende Salz der *o*-Säure. Sie geben jedoch im Gegensatz dazu eine rote Eisenchloridreaktion, welche aber etwas schwächer ist, als diese Reaktion im Falle der 2.4-Disulfonsäure.

---

518. Franz Feist: Hydroperbromide negativ substituierter γ-Pyrone.

(Eingegangen am 12. August 1907.)

Bei der Darstellung der Bromsubstitutionsprodukte des γ-Pyrons und des 2.6-Dimethylpyrons durch Behandeln derselben mit unverdünntem Brom erhielten Baum und ich[1]) als primäre Produkte gelbe Hydroperbromide, welche damals nicht eingehender studiert wurden. Das aus Dimethylpyron entstandene wurde zur Orientierung einmal

[1]) Feist und Baum, diese Berichte **38**, 3569 [1905].

analysiert und gab Werte, die der Formel $(C_7H_7BrO_2)_2.HBr.Br_2$ annähernd entsprachen. Wir bemerkten dazu: »Die genaue Zusammensetzung des Produkts ist nicht scharf bestimmbar, da es wohl die Perbromide des Monobrom- und des Dibromdimethylpyrons enthält und an sich nicht stabil ist.« In der Tat wurde durch Zersetzung dieses Materials mit Wasser ein Gemisch des Mono- und Dibromdimethylpyrons neben unverändertem Dimethylpyron gewonnen, so daß also ein einheitliches Hydroperbromid nicht vorgelegen haben konnte. Nichtsdestoweniger war die Existenz von Hydroperbromiden bromierter Pyrone, welch letztere selbst nur sehr schwach basischer Natur sind, erwiesen. Da ich nun aber durch jene Zersetzung des Roh-Hydroperbromidgemisches im Besitz von reinem Monobrom- und Dibromdimethylpyron war, so empfand ich eine unlängst erschienene »Berichtigung zu F. Feists Mitteilung über Pyronhydroperbromide«[1]) als dankenswerte Anregung, jene sehr schwach basischen bromsubstituierten Pyrone einzeln in ihre Hydroperbromide umzuwandeln und derart konstatieren zu können, ob »Hydroperbromide von Sauerstoffverbindungen nur bei relativ noch ziemlich stark basenbildenden Oxyden auftreten; nimmt diese Fähigkeit ab, so können dafür unter Umständen einfache Haloid- und speziell Jodadditionsprodukte bestehen«[2]), oder ob und in wie weit solche Hydroperhaloide negativ substituierter, schwach oder gar nicht basischer Pyrone existenzfähig sind.

Mein Hinweis[3]) auf die Existenz der Hydroperbromide von Mono- und Dibromdimethylpyron — die einstweilen als Rohgemisch vorlagen — veranlaßte späterhin in der zitierten »Berichtigung« die Milderung jenes apodiktischen Satzes in der Fassung:

»Tatsächlich sind aber, wie eingangs entwickelt ist, auch die Hydrotribromide des Dimethylpyrons und dessen Bromderivate um so leichter zersetzlich, d. i. sie verlieren um so leichter ihren Perbromidwasserstoff, je mehr Bromatome in den Pyronring eingetreten sind. Es ist also in der Reihenfolge Dimethylpyron—Monobromdimethylpyron—Dibromdimethylpyron zunehmende Zersetzlichkeit dieser Hydrotribromide nur ein andrer Ausdruck, ja geradezu ein Maßstab dafür, daß mit Abnahme der positiven Natur der sauerstoffhaltigen Gruppe die Fähigkeit zur Bildung von Hydroperbromiden abnimmt, also deren Existenzgebiet sich verkleinert, ohne daß es natürlich völlig auf Null zu sinken braucht.«

Daß eine Abnahme der Beständigkeit der Hydroperbromide mit steigender negativer Substitution im Kern einhergehen werde, bezweifelte ich nicht gemäß meinen eignen, über das Rohhydroperbromid ge-

---

[1]) Hantzsch und Denstorff, diese Berichte **40**, 243 [1907].

[2]) Dieselben, Ann. d. Chem. **349**, 1 [1906].

[3]) Feist, diese Berichte **39**, 3659 [1906].

äußerten, zum Teil bereits angeführten Worten [1]). Indessen ergab sich nun, daß der Stabilitätsunterschied zwischen dem von Hantzsch und Denstorff beschriebenen Dimethylpyronhydrotribromid, welches »ein wohl definiertes, stabiles, umkrystallisierbares Salz ist« und den Hydroperbromiden des Mono- und Dibromdimethylpyrons weit geringer ist, als ich selbst dachte. Dafür sprach schon, daß eine größere Probe des 1905 dargestellten, in einfach verkorktem Röhrchen aufbewahrten Rohhydroperbromids (s. o.) aus Dimethylpyron sich in seinem Aussehen kaum geändert hatte und bei erneuter Analyse wenig veränderte Werte gab, die sich denen eines Dibromdimethylpyronhydrotribromids sogar noch enger anschlossen, als die früheren.

	$(C_7H_7BrO_2)_2.HBr_3$	$(C_7H_6Br_2O_2)_2.HBr_3$	Gef. 1905	Gef. 1907
Ber. C	25.96	20.86	—	21.54
» H	2.16	1.61	—	2.04
Brom (total)	61.82	69.50	63.87	66.20
Perbrom	24.72	19.80	26.81	—
HBr	12.51	10.06	12.07	—

Die aus reinem Monobromdimethylpyron und reinem Dibromdimethylpyron jetzt dargestellten Hydroperbromide sind zwar nicht durch Zusatz ätherverdünnten Broms zur Ätherlösung des resp. Pyrons ausfällbar, wohl aber, wenn als Lösungsmittel beider Reagenzien bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure verwandt wird. Besser noch stellt man sie dar, indem man das gebromte Pyron in überschüssigem Brom löst, eventuell kurze Zeit Bromwasserstoffgas einleitet und dann einige Zeit stehen läßt. Man verjagt dann den Bromüberschuß auf dem Wasserbade oder besser durch Verdunstenlassen an der Luft, preßt die zurückbleibende Krystallmasse ab und wäscht vorsichtig mit trocknem Äther.

Monobromdimethylpyron-hydroperbromid ist ein gelbes Krystallpulver, das sich bei 150° lebhaft zersetzt.

0.2308 g Sbst.: 0.2209 g CO_2, 0.0524 g H_2O. — 0.0755 g Sbst.: 0.1084 g AgBr.

$(C_7H_7BrO_2)_2.HBr.Br_2$. Ber. C 25.96, H 2.16, Br 61.82.
Gef. » 26.10, » 2.52, » 61.10.

Größere Mengen, als hiervon, standen mir vom

Dibromdimethylpyron-hydroperbromid

zu Gebote. Frisch dargestellt, zeigt es den Zersetzungspunkt 147—148° und ist einige Zeit unverändert haltbar (die beiden folgenden Analysenwerte für Perbrom und HBr sind an zwei aufeinander folgenden

[1]) Vergl. diese Berichte **39**, 3660 [1906].

Tagen bestimmt). Bei längerem Aufbewahren tritt natürlich, wie bei allen diesen Verbindungen, stetiger aber nur langsam fortschreitender Verlust an Hydroperbrom ein, wie ich durch spezielle Wägungen verfolgt habe. Andererseits kann frischbereitete Substanz mehrfach aus Chloroform, dem eine Spur Brom zugesetzt ist, umgelöst werden, ohne daß wesentlicher Bromverlust (1 %) zu konstatieren ist. Das Hydroperbromid scheidet sich beim Eindunsten der Chloroformlösung in glänzenden, flächenreichen Krystallen von mehreren Millimetern Länge ab.

Frischbereitete Substanz: 0.2321 g Sbst.: 0.1808 g CO_2, 0.0386 g H_2O. — 0.1227 g Sbst.: 0.1981 g AgBr (Carius). — 0.6578 g Sbst. verbrauchten 15.4 ccm $^n/_{10}$-Natriumthiosulfat, sodann 8.7 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge. — 0.5651 g Sbst. (1 Tag später titriert): 13.2 ccm $^n/_{10}$-Natriumthiosulfat und 7.4 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

Umkrystallisierte Substanz: 0.2367 g Sbst.: 0.2066 g CO_2, 0.0302 g H_2O. — 0.1010 g Sbst.: 0.1605 g AgBr (Carius). — 0.4722 g Sbst.: 11.0 ccm $^n/_{10}$-Natriumthiosulfat und 5.8 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge. — 0.5342 g Sbst. (1 Tag später titriert): 12.2 ccm $^n/_{10}$-Natriumthiosulfat und 6.5 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

$(C_7H_6Br_2O_2)_2.HBr.Br_2$		frisch bereitet		umkrystallisiert	
Ber. C 20.86	Gef.	21.24,	—	23.80,	—
» H 1.61	»	1.85,	—	1.41,	—
Br (total) 69.50	»	68.70,	—	67.63,	—
Perbrom 19.80	»	18.73,	18.68,	18.64,	18.27.
HBr 10.06	»	10.71,	10.60,	9.95,	9.85.

Nachdem derart dargetan war, daß das Hydrotribromid eines im Kern zweifach bromierten, an sich kaum basischen (Dimethyl-) Pyrons ein wohl definiertes, noch recht stabiles, umkrystallisierbares Salz ist, schritt ich zur Untersuchung, ob auch von solch negativ substituierten Pyronen, wie z. B. Chelidonsäurediäthylester oder schließlich dem Dibromchelidonsäureester (mit vier negativen Substituenten), Hydroperbromide existenzfähig sind. Bekanntlich ist Chelidonsäureester direkt nicht bromierbar, vielmehr sind dessen Halogensubstitutionsprodukte durch Behandeln des Acetondioxalesters mit Brom resp. SO_2Cl_2 dargestellt worden[1]), trotzdem geben beide genannten Ester Hydroperbromide. Nach oben beschriebener Methode bereitet, hinterbleiben diese beim Verdunsten des (HBr-haltigen) Bromüberschusses in glänzenden, rotbraunen Krystallaggregaten, die sich, abgesehen von ihrer Farbe, auch in ihrem Habitus völlig von den Ausgangssubstanzen unterscheiden. Begreiflicherweise sind die Hydroperbromide viel zersetzlicher, als die bisher beschriebenen. Man kann sie nicht, ohne Hydroperbromverlust, durch Waschen mit Äther oder Petroläther von

[1]) Feist und Baum, diese Berichte **38**, 3574 [1905]; Feist, diese Berichte **39**, 3662 [1906].

der Mutterlauge befreien, und sie zersetzen sich auch beim Liegen an der Luft sehr rasch vollständig (unter Ausstoßen dicker Brom- und Bromwasserstoffwolken), so daß die farblosen Ausgangspyrone zurückbleiben. Nur durch scharfes Zentrifugieren in geeigneten, geschlossenen Apparaten, worin die Substanzen unter ihrem eignen Brom-Bromwasserstoffdruck stehen, gelingt es, die Krystalle unzersetzt von Mutterlauge völlig zu befreien; dann aber halten sie sich in luftdicht verschlossenem Gefäße beliebig lange. Es ist naturgemäß fast unmöglich, diese Hydroperbromide ohne jeglichen Perbromverlust zur Analyse zu bringen. Ohne jeden Zweifel ergibt sich aber, daß die Zusammensetzung dieser Substanzen nicht, wie die der bisher beschriebenen Pyronhydroperbromide der allgemeinen Formel $(Pyron)_2.HBr.Br_2$ entspricht, daß vielmehr eine bedeutend größere Zahl von Perbrommolekülen in diesen Verbindungen, trotz der fehlenden Basizität der zugrunde liegenden Pyrone, enthalten ist. Die Analysenwerte des Chelidonsäureester-hydroperbromids entsprechen am nächsten der Formel $C_{11}H_{12}O_6.HBr.Br_7$, die des Dibromchelidonsäure-hydroperbromids der Formel $C_{11}H_{10}Br_2O_6.HBr.Br_5$. Beide Formeln sind eventuell zu verdoppeln.

Bie Bestimmung des Gesamtbroms erfolgte wieder nach der Methode von Carius, die des Perbroms und Bromwasserstoffs durch Eintragen der Substanz in überschüssiger Jodkaliumläsung, Titration mit $^n/_{10}$-Thiosulfat und nachfolgender Titration der bromwasserstoffsauren, farblosen Lösung mit $^n/_{10}$-Natronlauge und Lackmus.

Chelidonsäureester-hydroperbromid krystallisiert in langen, rotbraunen Nadeln. Präparate verschiedener Darstellung ergaben:

0.2258 g Sbst.: 0.1234 g CO_2, 0.0386 g H_2O. — 0.5724 g Sbst.: 0.2769 g CO_2, 0.0830 g H_2O. — 0.0925 g Sbst.: 0.1564 g AgBr. — 1.4815 g Sbst.: 113.7 ccm $^n/_{10}$-Natriumthiosulfat und 31.0 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge. — 0.3875 g Sbst.: 31.2 ccm $^n/_{10}$-Natriumthiosulfat, 5.5 ccm $^n/_{10}$-Natonlauge. — 1.1302 g Sbst. (1 Tag alt): 89.2 ccm $^n/_{10}$-Natriumthiosulfat, 17.6 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

$C_{11}H_{12}O_6.HBr.Br_7$

Ber. C	14.98	Gef.	14.90,	—	13.19.
» H	1.47	»	1.90,	—	1.61.
Br (total)	72.63	»	71.95,	—	—
Perbrom	63.56	»	61.40,	64.41,	63.14.
HBr	9.19	»	16.94,	11.49,	12.61.

Dibromchelidonsäureester-hydroperbromid ziemlich große, rotbraun glänzende Prismen, bis 6 mm lang.

0.2014 g Sbst.: 0.1089 g CO_2, 0.0366 g H_2O. — 0.2300 g Sbst.: 0.1057 g CO_2, 0.0340 g H_2O. — 0.0973 g Sbst.: 0.1540 g AgBr. — 0.6467 g Sbst.: 36.0 ccm $^n/_{10}$-Natriumthiosulfat, 7.5 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge. — 0.3519 g Sbst.:

22.1 ccm $^n/_{10}$-Natriumthiosulfat, 4.3 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge. — 0.2144 g Sbst.: 10.9 ccm $^n/_{10}$-Natriumthiosulfat, 2.4 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

$C_{11}H_{10}Br_2O_6.HBr.Br_5$

Ber. C 15.01	Gef. 14.72,	12.53,	—
» H 1.25	» 2.01,	1.64,	—
Br (total) 72.81	» 67.35,	—	68.52.
Perbrom 45.50	» 44.53,	(50.24),	40.67.
HBr 9.21	» 9.39,	9.89,	9.07.

Kiel, Chemisches Institut der Universität.

519. R. Pschorr und H. Einbeck: Über die Einwirkung von Ozon auf Thebain.

[Vorläufige Mitteilung.]

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. August 1907.)

Die Morphinalkaloide (Morphin, Kodein und Thebain), sowie mehrere ihrer Umwandlungsprodukte werden, wie wir feststellen konnten, durch Ozon rasch verändert. In glatter Weise läßt sich dabei aus Thebain eine gut krystallisierte Verbindung erhalten, deren Untersuchung zunächst in Angriff genommen wurde.

Während der bisher durchgeführte Abbau der Morphinbasen unter Sprengung des stickstoffhaltigen Seitenringes zu Derivaten des Phenanthrens führte, wird durch die Einwirkung von Ozon auf Thebain ein neuer, nach anderer Richtung verlaufender Weg für den Abbau eröffnet, indem hier offenbar einer der endständigen Benzolkerne des Phenanthrenmoleküls die Aufspaltung erleidet, während der Stickstoff im Seitenring tertiär gebunden bleibt. Die durch die Einwirkung von Ozon hervorgerufene Veränderung läßt sich leicht dadurch erkennen, daß aus der wäßrigen Lösung des Thebainchlorhydrates nach der Ozonisierung ein Niederschlag mit Soda gefällt wird, der im Gegensatz zum ursprünglichen Alkaloid in Natronlauge löslich ist. Diese amorphe Fällung nimmt man in Äther auf und erhält nach starkem Konzentrieren der über Pottasche getrockneten Lösung glänzende flache Nadeln oder Blättchen, die bei 125—126° (korr.) schmelzen. Die Ausbeute beträgt ca. 60 % der Theorie.

Die Analyse ergab, daß die neue Verbindung, die wir im folgenden als α-Thebaizon bezeichnen, sich vom Thebain durch einen Mehrgehalt von O_2 unterscheidet, ferner konnte durch die Zeiselsche

Methode nachgewiesen werden, daß die beiden Methoxyle des Thebains erhalten geblieben sind.

0.1539 g Sbst.: 0.3741 g CO_2, 0.0865 g H_2O. — 0.1500 g Sbst.: 0.3646 g CO_2, 0.0845 g H_2O. — 0.1313 g Sbst.: 0.3197 g CO_2, 0.0749 g H_2O. — 0.2752 g Sbst.: 0.3720 g AgJ. — 0.2010 g Sbst.: 7.4 ccm N (17°, 747 mm).

$C_{19}H_{21}NO_5$.
Ber. C 66.47, H 6.12, N 4.08, $(OCH_3)_2$ 18.07.
Gef. » 66.29, 66.29, 66.40, » 6.24, 6.26, 6.34, » 4.19, » 17.86.

Somit läßt sich die Formel zunächst auflösen in $C_{17}H_{15}NO_3(OCH_3)_2$. Ferner muß ein Sauerstoffatom des Thebaizons doppelt an Kohlenstoff gebunden sein, da die Umsetzung mit Semicarbazid unten den üblichen Bedingungen ein Monosemicarbazon in fast quantitativer Ausbeute liefert. Diese Verbindung löst sich in ca. 55 Teilen Essigester und krystallisiert nach dem Einengen auf ca. $^1/_3$ des Volumens in flachen, bei 202° (korr.) schmelzenden Stäbchen.

0.1612 g Sbst: 0.3553 g CO_2, 0.0891 g H_2O. — 0.1708 g Sbst.: 20.8 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{20}H_{24}N_4O_5$. Ber. C 60.00, H 6.00, N 14.00.
Gef. » 60.11, » 6.14, » 13.87.

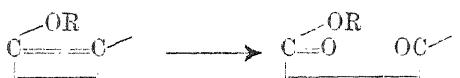
Wie oben erwähnt, wird das Thebaizon aus der sauren Lösung durch Soda gefällt und durch Natronlauge gelöst. Die aus diesem Verhalten sich ergebende nächstliegende Vermutung, daß im Thebaizon ein Phenol vorläge, erwies sich als unzutreffend, denn Einleiten von Kohlensäure bewirkte weder eine Fällung, noch die Rückbildung einer in Äther löslichen Verbindung. Es ergab sich vielmehr, daß beim Lösen in Alkali die Abspaltung von Methylalkohol und die Bildung einer Säure erfolgt: Versucht man die alkoholisch-wäßrige Lösung des α-Thebaizonchlorhydrates unter Zugabe von Phenolphthalein zu titrieren, so zeigt sich, daß erst dann eine Rotfärbung auftritt, wenn ca. $^1/_3$ mehr als die zur Neutralisation der Salzsäure nötige Menge $^1/_{10}$-*n*. Natronlauge zugefügt ist. Die Färbung verschwindet zunächst rasch, bei weiterem Zusatz von Natronlauge erst nach einiger Zeit (5—20 Minuten), bis sie schließlich bei vollendeter Zugabe des zweiten Moleküls Natronlauge bestehen bleibt. Wurde ferner α-Thebaizon in der berechneten Menge $^1/_{10}$-*n*. Natronlauge gelöst und unter Vorlage eines Kühlers eingeengt, so konnte aus dem Destillat durch Behandeln mit *p*-Nitrobenzoylchlorid ca. $^3/_4$ der berechneten Menge an umkrystallisierten reinem Methylester der *p*-Nitrobenzoesäure vom Schmp. 96—97° erhalten werden, während sich im Rückstand durch die Zeiselsche Methode nur mehr ein Methoxyl nachweisen ließ.

0.6580 g Sbst.: 0.4526 g AgJ.

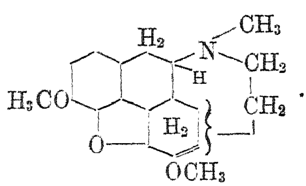
$C_{18}H_{19}NO_5$. Ber. $(OCH_3)_1$ 9.07. Gef. $(OCH_3)_1$ 9.07.

Dieser Vorgang darf wohl dahin gedeutet werden, daß bei der Einwirkung von Natronlauge die Verseifung des Methyläthers einer Säure erfolgt[1]), was eine weitere Zergliederung der Formel $C_{19}H_{21}NO_5$ in $C_{15}H_{15}NO(COOCH_3)(OCH_3)(CO)$ gestattet. Das fünfte Sauerstoffatom scheint indifferent zu sein und dürfte ebenso wie im Thebain in ätherartiger Bindung sich vorfinden, denn auch unter wechselnden Versuchsbedingungen blieben Acetylierungs- oder Benzoylierungsversuche erfolglos.

Da nach den bekannten, schönen Untersuchungen von Harries die Spaltung einer Doppelbindung durch Ozon in der Weise erfolgt, daß der ungesättigte Komplex durch Eintritt von Sauerstoff gesprengt wird $>C=C< \rightarrow >CO\ OC<$, so läßt die Bildung eines Säurederivates darauf schließen, daß im Thebain eine ungesättigte Bindung benachbart einem mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatom gespalten wurde:



Diese Anschauung steht auch in guter Übereinstimmung mit den bisher bezüglich der Konstitution des Thebains ermittelten Tatsachen, welche sich in folgender Formel zusammenfassen lassen.



Das α-Thebaizon ist zu einer Reihe von Umsetzungen, unter anderem zur Bildung einer isomeren Verbindung (β-Thebaizon), befähigt. Wir sind damit beschäftigt, diese Umwandlungen eingehender zu untersuchen, wie auch über die Art der Einwirkung von Ozon auf Morphin und Kodein, sowie deren Derivate Aufschluß zu erhalten, und ersuchen, uns diese Versuche für die nächste Zeit überlassen zu wollen.

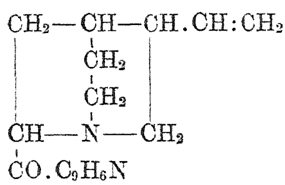
[1]) Eine zweite mögliche Deutung der leichten Verseifung ist in der Annahme einer Lactonbildung gegeben. Von der Diskussion dieser Möglichkeit sehen wir vorläufig ab, da bei dieser Annahme für die gleichzeitige Abspaltung von Methylalkohol eine genügende Erklärung bisher fehlt.

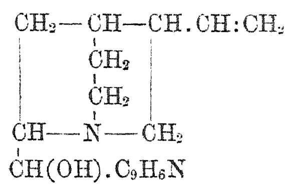
520. Paul Rabe: Zur Kenntnis der Chinaalkaloide. VII. Mitteilung: Über ein neues Oxydationsprodukt des Cinchonins[1].

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 14. August 1907.)

Bei der Einwirkung von Chromsäure auf Cinchonin entstehen nach den Untersuchungen von Koenigs und von Skraup unter Spaltung des Moleküles Cinchoninsäure und Merochinen. In der vorliegenden Mitteilung wird gezeigt[2]), daß sich unter bestimmten Bedingungen ein Zwischenprodukt fassen läßt. Dasselbe enthält lediglich zwei Wasserstoffatome weniger als das Mutteralkaloid und stellt nach den im experimentellen Teile beschriebenen Versuchen höchst wahrscheinlich ein Keton der Formel I dar. Sollte sich diese Ver-

I. 

II. 

mutung bestätigen, so wäre damit endgültig bewiesen, daß im Cinchonin ein sekundärer Alkohol entsprechend der früher[3]) aufgestellten Formel II vorliegt.

Experimenteller Teil,

mitbearbeitet von E. Ackermann und Dr. W. Schneider.

Base $C_{19}H_{20}ON_2$.

Zur Darstellung der neuen Verbindung wird Cinchonin mit Chromsäure entweder in Eisessig oder in starker Schwefelsäure behandelt. Nach vielen mühsamen Versuchen halten wir die zweite Vorschrift für die beste Methode zur Bereitung größerer Mengen des Oxydationsproduktes.

---

[1]) In Zukunft sollen die aus dem hiesigen Institute hervorgehenden Publikationen über die Chinaalkaloide fortlaufend numeriert werden. Die früheren Mitteilungen finden sich diese Berichte **37**, 1674 [1904], **38**, 2770 [1905], Ann. d. Chem. **350**, 180 [1906], diese Berichte **40**, 2013, 2016, 3280 [1907].

[2]) Man vergleiche die Notiz in diesen Berichten **40**, 3281 Fußnote 3 [1907]. Hier muß es am Schluß statt: »aus dem Cinchonin« »aus dem Cinchotenin« heißen.

[3]) Rabe, diese Berichte **40**, 2013 und 3280 [1907]. Man vergleiche außerdem diese Berichte **40**, 3281, Fußnote 1 [1907].

Versuch 1. Oxydation in Eisessig. In eine Auflösung von 100 g reinem Cinchonin[1]) in 830 g Eisessig wurden unter Verwendung eines Tropftrichters und eines Rührwerkes 70 g Chromsäure, gelöst in 50 g Wasser und 70 g Eisessig, bei ca. 50—60° eingetragen. Nach etwa 3 Stunden war die Reaktion vollendet. Nunmehr wurde die Reaktionsflüssigkeit nach dem Abkühlen in überschüssige verdünnte Natronlauge unter Zusatz von Eis allmählich eingetragen und ohne das ausgeschiedene Basengemisch von der alkalischen Chromlösung zu trennen wiederholt mit Äther durchgeschüttelt. Die abgehobenen ätherischen Lösungen wurden nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat möglichst vollständig eingedampft. Der Rückstand wurde nach mehrstündigem Stehen mit absolutem Äther ausgezogen und die ätherische Lösung wieder eingedampft. Durch mehrfaches Wiederholen dieser Operationen gelingt es, das in Äther schwer lösliche unveränderte Ausgangsmaterial zu entfernen. Das so gewonnene Oxydationsprodukt wurde zur Abtrennung von noch nicht näher untersuchten Nebenprodukten mit Ligroin (Sdp. 60—80°) ausgekocht. Die beim Einengen abgeschiedenen Krystalle wurden schließlich zweimal aus 50-volumprozentigem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute etwa 4—5 g analysenreiner Substanz.

Versuch 2. Oxydation in starker Schwefelsäure. In eine Auflösung von 50 g reinem Cinchonin in 800 g 33-prozentiger Schwefelsäure läßt man unter Benutzung eines Rührwerkes 20 g Chromsäure gelöst in 80 ccm Wasser in der Weise eintropfen, daß sich die Reaktionstemperatur bei 30—35° hält. Nach etwa 2 Stunden ist die Umsetzung vollendet. Nachdem die Hauptmenge der Schwefelsäure durch Zugabe von 650 g krystallisierter Soda abgestumpft und in Form des ausgeschiedenen Natriumsulfates entfernt ist, wird die noch schwach schwefelsaure Lösung in 330 ccm 25-prozentiger Natronlauge eingetragen. Die weitere Aufarbeitung geschieht in der oben angegebenen Weise, nur ist es nicht nötig, mit Ligroin auszukochen. Ausbeute ca. 3 g analysenreiner Substanz.

Um sicher zu entscheiden, daß die neue Verbindung sich durch einen Mindergehalt an zwei Wasserstoffatomen von Cinchonin unterscheidet, wurden vier Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungen ausgeführt. Dieselben stimmen im Mittel ausgezeichnet auf die berechnete Formel. Es sei noch bemerkt, daß die lufttrockene Substanz beim Erhitzen auf 80° nicht an Gewicht verliert.

0.2533 g Sbst.: 0.7301 g CO_2, 0.1622 g H_2O. — 0.2503 g Sbst.: 0.7174 g CO_2, 0.1528 g H_2O. — 0.2610 g Sbst.: 0.7500 g CO_2, 0.1516 g H_2O. — 0.1912 g Sbst.: 0.5455 g CO_2, 0.1184 g H_2O. — 0.2054 g Sbst.: 17.3 ccm N (19°,

[1]) Auch zurückgewonnenes Cinchonin liefert, in gleicher Weise behandelt, dieselbe Menge der neuen Verbindung. Ihre Bildung kann daher nicht auf irgend eine noch unbekannte Verunreinigung des käuflichen cinchotinfreien Cinchonins zurückgeführt werden. Es wurde auch durch einen besonderen Versuch festgestellt, daß Eisessig allein unter den angewandten Reaktionsbedingungen Cinchonin nicht zu verändern vermag.

746.5 mm). — 0.4434 g Sbst. bewirkten beim Auflösen in 13.25 g Äthylalkohol eine Siedepunktserhöhung von 0.124°.

$C_{19}H_{20}ON_2$. Ber. C 78.08, H 6.85, N 9.59, M 292.
Cinchonin, $C_{19}H_{22}ON_2$. » » 77.55, » 7.48, » 9.52, » 294.
Gef. C 78.00, 78.18, 78.37, 77.81, Mittel 78.09.
» H 7.11, 6.83, 6.50, 6.93, » 6.84.
» N 9.67.
» M 375.

Die Base $C_{19}H_{20}ON_2$ ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Ligroin, fast unlöslich in Wasser. Man krystallisiert sie aus Äther oder besser noch aus 50-volumprozentigem Alkohol um. Dabei scheidet sie sich in gut ausgebildeten Prismen von schwach gelblicher Farbe ab. Schmp. 126—127°. Sie ist optisch-aktiv und zwar rechtsdrehend; in Äthylalkohol wurde gefunden $[\alpha]_D^{20} = +68.8^0$ (c = 3.3110).

Die Verbindung Schmp. 126—127° ist eine starke Base, die Lackmus bläut. Andererseits löste sie sich auffallenderweise, wenn auch in geringer Menge, in wäßrigen Alkalien, wobei die Lösung sich schwach goldgelb färbt. Solche Lösungen werden durch Kohlensäure wieder entfärbt, und nach einiger Zeit fällt die Base unverändert aus. Auch durch Ausschütteln mit Äther läßt sich die Base den Auflösungen in Alkali leicht entziehen.

Die Verbindung $C_{19}H_{20}ON_2$ ist gegenüber Brom und gegenüber Permanganat noch empfindlicher als das Cinchonin.

Das neutrale Chlorhydrat ist spielend löslich in Wasser. Es wurde mit benzolischer Salzsäure in Form weißer Nädelchen vom Schmp. 245—247° gewonnen.

0.1996 g Sbst.: 0.0864 g AgCl.
$C_{19}H_{20}ON_2.HCl$. Ber. Cl 10.81. Gef. Cl 10.71.

Das Dijodhydrat ist ebenfalls sehr leicht löslich in Wasser. Aus sehr konzentrierten Lösungen scheidet es sich ölig ab. Von seiner weiteren Untersuchung wurde Abstand genommen.

Das Monojodmethylat fällt aus der alkoholischen Lösung der Base und Jodmethyl (1 Mol.; 1 Mol.) in fast farblosen, sehr kleinen Krystallen aus und läßt sich aus Alkohol und aus Wasser umkrystallisieren. Schmp. 232—233°.

0.1963 g Sbst.: 0.1066 g AgJ.
$C_{19}H_{20}ON_2.CH_3J$. Ber. J 29.26. Gef. J 29.35.

Abbau der Base $C_{19}H_{20}ON_2$.

3.1 g der Verbindung $C_{19}H_{20}ON_2$ wurden mit 1.5 g Chromsäure nach den Angaben von Skraup[1]) oxydiert. Aus der Oxydations-

[1]) Ann. d. Chem. **201**, 301 [1880].

flüssigkeit ließen sich 1.1 g Cinchoninsäure (Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Substanz 235°) und 0.35 g Merochinen in Form des salzsauren Merochinenäthylesters, Schmp. 165°, isolieren.

Verhalten gegen Hydroxylaminchlorhydrat.

Mit Hydroxylaminchlorhydrat setzt sich die neue Base nur langsam um. Da eine geeignete Trennungsmethode des gebildeten Oxims vom unveränderten Ausgangsmaterial bisher nicht aufzufinden war — die Trennung auf chemischen Wege stößt auf Schwierigkeiten, da beide Verbindungen sich in Alkali lösen und der alkalischen Lösung durch Äther wieder entzogen werden — so mußten wir uns bisher mit der Analyse eines Gemisches begnügen.

0.6 g Base und 0.3 g Hydroxylaminchlorhydrat blieben in methylalkoholischer Lösung 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen; dann wurde noch 5 Stunden gekocht. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit verdünnter Sodalösung behandelt und die ausgeschiedene harzige Masse mit Äther gesammelt. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Trocknen mit Natriumsulfat ein Öl, daß beim Erhitzen auf ca. 80° glasig erstarrte.

0.2065 g Sbst.: 22.0 ccm N (20°, 751 mm). Gef. N 12.30, während sich für das Oxim $C_{19}H_{21}ON_3$ 13.68 % N und für unveränderte Base $C_{19}N_{20}ON_2$ 9.59 % berechnen.

Die Untersuchung der neuen Base wird fortgesetzt.

521. Paul Levy: Zur Kenntnis des amerikanischen Kolophoniums.

[Mitteilung aus dem Organischen Labor. der Techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 15. August 1907.)

Vor einiger Zeit sprach ich an dieser Stelle[1]) die Vermutung aus, daß der bei der Vakuumdestillation von »Abietinsäurechlorid« $C_{20}H_{29}OCl$ entstehende Kohlenwasserstoff »Abietin« $C_{19}H_{28}$, dessen Bildung sich durch folgende Gleichung erklären läßt:

$$C_{19}H_{29}.COCl = C_{19}H_{28} + CO + HCl$$

identisch sein dürfte mit einem von Krämer und Spilker[2]) aus Harzöl isolierten Produkt. Für die Zusammensetzung desselben nahmen diese Forscher ursprünglich $C_{42}H_{62}$ an, welche Formel sie später mit

[1]) Diese Berichte **39**, 3046 [1906]. [2]) Diese Berichte **32**, 2953 [1899].

Rücksicht auf die zuerst von Mach[1]) aufgestellte, neuerdings aber als falsch nachgewiesene Formel der Abietinsäure $C_{19}H_{28}O_2$ durch $C_{18}H_{28}$ [2]) ersetzten. Meine damals ausgesprochene Mutmaßung trifft nun, wie ich inzwischen mit Hrn. cand. chem. Sandkuhl festgestellt habe, in der Tat zu.

Als Untersuchungsmaterial diente uns ein von der Firma Kretzer und Wirtgen in Nippes herrührendes, in der üblichen Weise durch schnelle Destillation von amerikanischem Kolophonium gewonnenes, rohes Harzöl, welches übrigens noch bedeutende Mengen unzersetzter Abietinsäure enthielt, was bereits früher von Kelbe[3]) und auch jüngst noch von Tschirch und Wolff[4]) festgestellt worden ist. Dieses Rohöl wurde vorsichtig bei gutem Vakuum destilliert. Unter schwacher Gasentwicklung stieg die Temperatur langsam. Das zwischen 190—205° bei 14.5 mm Druck übergehende, schwach gelb gefärbte Destillat wurde gesondert aufgefangen und behufs endgültiger Rektifikation nochmals über metallischem Natrium destilliert. Das nunmehr bei 200—202° unter 14.5 mm Druck siedende Produkt stellt eine wasserhelle, dicke Flüssigkeit dar, welche sich selbst nach längerem Stehen nicht verändert.

0.2083 g Sbst.: 0.6804 g CO_2, 0.2043 g H_2O. — 0.1980 g Sbst.: 0.6463 g CO_2, 0.1987 g H_2O.

$C_{19}H_{28}$. Ber. C 89.06, H 10.94.
Gef. » 89.08, 89.02, » 10.90, 11.15.

Auch in seinem Verhalten gegen organische Lösungsmittel stimmt der aus dem Harzöl erhaltene Kohlenwasserstoff vollständig mit dem »Abietin« überein. Gleich diesem gibt er mit Pikrinsäurelösung kein Pikrat.

Konstitutionsbetrachtungen über das »Abietin« sollen später im Zusammenhang mit solchen über die Abietinsäure gegeben werden. Auf Grund weiterer, von mir inzwischen ausgeführter Untersuchungen bemerke ich noch, daß sich die Abietinsäure gegen schmelzendes Alkali wie auch reduzierende Agenzien, Natriumamalgam in saurer und alkalischer Lösung, Zink und Eisessig, Natrium und Äthylalkohol, Natrium und Amylalkohol völlig indifferent verhält und unverändert wieder gewonnen wird. Mit Bromwasserstoff in Eisessiglösung bildet sie ein Additionsprodukt, welches sich von der Abietinsäure hauptsächlich durch seine Schwerlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unterscheidet. Die Analysenzahlen bestätigen die

---

[1]) Monatsh. für Chem. **14**, 186 [1893]; **15**, 627 [1894].

[2]) Diese Berichte **32**, 3614 [1899]. [3]) Diese Berichte **13**, 888 [1880].

[4]) A. Tschirch: Die Harze und die Harzbehälter. II. Aufl., Leipzig 1906, S. 676 und Arch. für Pharm. **245**, 1 [1907].

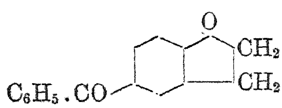
bereits früher von Fahrion[1]) nnd Koritschoner[2]) vertretene Ansicht, daß in der Abietinsäure zwei doppelte Bindungen vorkommen.

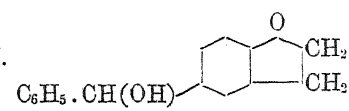
Über diese Versuche werde ich im Zusammenhang mit den Untersuchungen über den Abbau der Abietinsäure, die mich schon seit längerer Zeit beschäftigen, bald ausführlich berichten.

522. St. v. Kostanecki, V. Lampe und Ch. Marschalk: Synthesen von Leuko-Cumaranketonen.

(Eingegangen am 5. August 1907.)

Das *p*-Benzoyl-cumaran (I) besitzt insofern ein größeres Interesse, als seine Leukoverbindung (II) die Muttersubstanz des Catechins sein kann.

I. 

II. 

Wie wir bereits angedeutet haben[3]), versuchten wir, zu einer Synthese des *p*-Benzoyl-cumarans und seiner Derivate auf zwei verschiedenen Wegen zu gelangen.

1. Durch Überführung der *p*-Oxy-benzophenone in die entsprechenden Cumaranderivate.

2. Durch Einwirkung von aromatischen Säurechloriden bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf das Cumaran und seine Substitutionsprodukte.

Als Ausgangsmaterial für eine mögliche Synthese des *p*-Benzoylcumarans auf erstere Art diente uns zunächst das *o*-Chlor-*p*-benzoylphenol (III), welches Nencki und Stoeber[4]) durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf *o*-Chlorphenol bei Gegenwart von sublimiertem Eisenchlorid erhalten haben.

Wir versuchten nun, mittels Äthylenbromid den *o*-Chlor-*p*-benzoyl-phenol-bromäthyläther (IV) zu gewinnen, in der Erwartung, daß

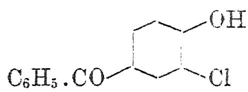
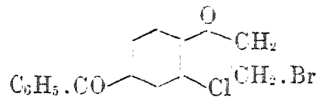
[1]) Ztschr. für angew. Chem. **14**, 1208 [1901].

[2]) S. dessen Dissertation: Untersuchungen über das Russische Pech und das Harz von Pinus palustris. Wien 1903, S. 57.

[3]) Kostanecki und Lampe, diese Berichte **39**, 4021 [1906].

[4]) Diese Berichte **30**, 1771 [1897].

dieser Körper bei der Wurtzschen Reaktion in das *p*-Benzoyl-cumaran (I) übergehen würde.

III.  IV. 

Einwirkung von Äthylenbromid auf *o*-Chlor-*p*-benzoyl-phenol.

10 g *o*-Chlor-*p*-benzoyl-phenol (1 Mol.) wurden in eine aus 1 g Natrium (1 Mol.) hergestellte Natriumalkoholatlösung eingetragen und mit 16 g Äthylenbromid (2 Mol.) 12 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Die auf dem Wasserbade eingeengte Reaktionsflüssigkeit ergab auf Zusatz von Wasser einen weißen Niederschlag, der in verdünnter Natronlauge unlöslich war und sich durch kochenden Alkohol in zwei Teile trennen ließ. Der leicht lösliche Teil bildete das Hauptprodukt der Reaktion und bestand aus dem

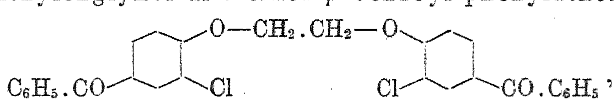
o-Chlor-*p*-benzoyl-phenyl-bromäthyl-äther (Formel IV).

Er krystallisierte aus verdünntem Alkohol in weißen Täfelchen, welche bei 79—80° schmolzen.

$C_{15}H_{12}ClBrO_2$. Ber. C 53.02, H 3.53.
Gef. » 53.17, » 3.72.

Der nach dem Ausziehen mit heißem Alkohol zurückgebliebene geringe Rückstand erwies sich als der

Äthylenglykol-di-*o*-chlor-*p*-benzoyl-phenyläther,



und krystallisierte aus Eisessig in kleinen, weißen Nädelchen vom Schmp. 224—226°.

$C_{28}H_{20}Cl_2O_4$. Ber. C 68.41, H 4.07, Cl 14.46.
Gef. » 68.10, » 4.52, » 14.23.

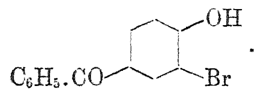
Während nach Stoermer und Göhl[1]) verschiedene *o*-Chlor- oder *o*-Bromphenylbromäthyläther unter Einfluß von metallischem Natrium in Cumarane übergehen, konnten wir bei dem *o*-Chlor-*p*-benzoylphenylbromäthyläther eine Ringschließung bisher nicht bewerkstelligen; wir erhielten auch bei längerer Einwirkung von metallischem Natrium stets die unveränderte Substanz zurück. Da nun bekanntlich die Bromderivate bei den Wurtzschen Synthesen reaktionsfähiger sind

[1]) Diese Berichte **36**, 2876 [1903].

als die entsprechenden Chlorverbindungen, so erschien uns geboten, auch den *o*-bromierten *p*-Benzoylphenylbromäthyläther auf sein Verhalten gegenüber metallischem Natrium zu untersuchen.

Einwirkung von Äthylenbromid auf *o*-Brom-*p*-benzoyl-phenol.

o-Brom-*p*-benzoyl-phenol,

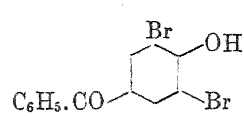


Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf käufliches *o*-Bromphenol bei Gegenwart von sublimiertem Eisenchlorid entsteht zwar *o*-Brom-*p*-benzoylphenol, indessen ist die Ausbeute schlecht, was wohl vor allem darauf zurückzuführen ist, daß die Reinheit des im Handel befindlichen *o*-Bromphenols viel zu wünschen übrig läßt. Bromiert man das *p*-Benzoylphenol in Eisessiglösung mit der äquimolekularen Menge Brom, so bildet sich sein Monobromprodukt neben einer geringen Menge des Dibrom-*p*-benzoylphenols, welch letzteres sich erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol vollständig beseitigen läßt. Hantzsch[1]), welcher inzwischen die beiden Bromprodukte beschrieben hat, trennt sie durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol oder Eisessig. Das durch Bromieren des *p*-Benzoyl-phenols erhaltene Monobromprodukt ist identisch mit dem aus dem *o*-Bromphenol dargestellten, woraus folgt, daß es als das *o*-Brom-*p*-benzoyl-phenol aufzufassen ist. Es krystallisiert aus Alkohol in sternförmig gruppierten, weißen Nadeln vom Schmp. 180—181°.

$C_{13}H_9BrO_2$. Ber. C 56.31, H 3.25, Br 28.88.
Gef. » 56.02, 56.37, » 3.38, 3.60, » 28.64.

Das

o,o'-Dibrom-*p*-benzoyl-phenol,



läßt sich leicht darstellen durch Einwirkung der bimolekularen Menge Brom auf eine kalte Lösung des *p*-Benzoylphenols in Eisessig. Es bildet dicke, weiße Prismen (aus Alkohol), welche bei 152—153° schmelzen.

$C_{13}H_8Br_2O_2$. Ber. C 43.82, H 2.25, Br 44.94.
Gef. » 43.77, » 2.82, » 45.29.

o-Brom-*p*-benzoyl-phenyl-bromäthyl-äther.

Das alkaliunlösliche Produkt der Reaktion zwischen Äthylenbromid und *o*-Brom-*p*-benzoylphenol ließ sich durch Schwefelkohlenstoff in einen löslichen und einen unlöslichen Teil trennen. Auf Zu-

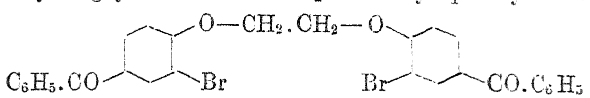
[1]) Diese Berichte **39**, 3094 [1906].

satz von Ligroin zu der Schwefelkohlenstofflösung erhielten wir den *o*-Brom-*p*-benzoylphenylbromäthyläther, welcher in reinem Zustande aus verdünntem Alkohol in weißen Blättchen vom Schmp. 96—97° krystallisierte.

$C_{15}H_{12}Br_2O_2$. Ber. C 46.87, H 3.13.
Gef. » 47.03, » 3.41.

Der

Äthylenglykol-di-*o*-brom-*p*-benzoyl-phenyläther,



entsteht nur in geringer Menge. Er ist unlöslich in Alkohol, leicht löslich in heißem Eisessig oder kochendem Benzol. Aus letzterem krystallisiert er in weißen Nädelchen, welche bei 229—230° schmelzen.

$C_{28}H_{20}Br_2O_4$. Ber. C 57.93, H 3.45.
Gef. » 57.86, » 3.61.

Der *o*-Brom-*p*-benzoylphenylbromäthyläther erwies sich bei der Wurtzschen Reaktion ebenso träge wie der *o*-Chlor-*p*-benzoylphenylbromäthyläther.

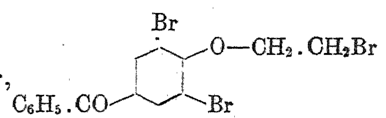
Die gleiche Erfahrung haben wir auch mit dem Dibrom-*p*-benzoylphenylbromäthyläther gemacht, das wir durch

Einwirkung von Äthylenbromid auf *o,o'*-Dibrom-*p*-benzoylphenol

erhalten haben. Auch bei dieser Reaktion entsteht als Hauptprodukt der entsprechende Bromäthyläther; der Äthylenglykol-di-dibrom-*p*-benzoyl-phenyläther bildet sich nur in sehr geringer Menge.

Der

o,o'-Dibrom-*p*-benzoyl-phenyl-bromäthyl-äther,

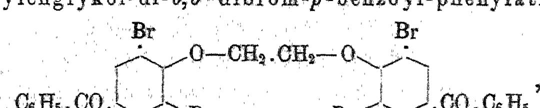


krystallisiert aus Alkohol in weißen Täfelchen vom Schmp. 106—107°.

$C_{15}H_{11}Br_3O_2$. Ber. C 38.87, H 2.38, Br 51.84.
Gef. » 38.83, » 2.75, » 51.53.

Der

Äthylenglykol-di-*o,o'*-dibrom-*p*-benzoyl-phenyläther,



ist unlöslich in Alkohol, leicht löslich hingegen in kochendem Benzol. Er bildet weiße, prismatische Nadeln vom Schmp. 217—218°.

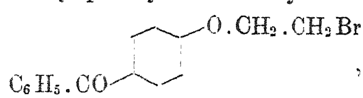
$C_{28}H_{16}Br_4O_2$. Ber. C 45.53, H 2.44.
Gef. » 45.92, » 2.57.

Einwirkung von Äthylenbromid auf *p*-Benzoyl-phenol.

Da sich für das von uns erstrebte Ziel die Wurtzsche Methode nicht verwerten ließ, so suchten wir mittels der Reaktion von Friedel und Crafts die gewünschte Ringschließung zu bewerkstelligen. Durch Einwirkung von Äthylenbromid auf *p*-Benzoyl-phenol erhielten wir ohne Schwierigkeiten als Hauptprodukt der Reaktion den *p*-Benzoylphenylbromäthyläther, welcher aber unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid nicht in das *p*-Benzoyl-cumaran überging, sondern zu *p*-Benzoyl-phenol verseift wurde.

Der

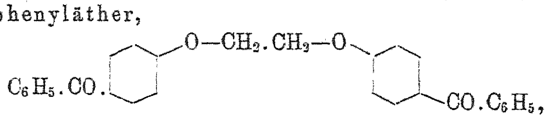
p-Benzoylphenyl-bromäthyl-äther,



krystallisiert aus Alkohol oder aus Benzol-Ligroin in zusammengewachsenen, dicken Prismen, welche bei 72° schmelzen.

$C_{15}H_{13}BrO_2$. Ber. C 59.02, H 4.26.
Gef. » 59.19, » 4.53.

Der in geringerer Menge daneben entstandene Äthylenglykol-di-*p*-benzoyl-phenyläther,



bildet weiße Blättchen (aus Benzol) vom Schmp. 195°.

$C_{28}H_{22}O_4$. Ber. C 79.62, H 5.21.
Gef. » 79.28, » 5.38.

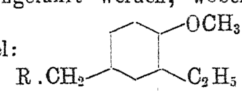
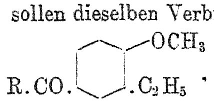
Einwirkung von aromatischen Säurechloriden auf Cumaran.

Da im Cumaran ein cyclischer Äther des Phenols vorliegt, und aromatische Säurechloride sehr leicht mit Phenoläthern reagieren, so ließen wir auf Cumaran Benzoylchlorid, Veratroylchlorid und Trimethylgalloylchlorid einwirken und erhielten in der Tat die entsprechenden Ketone, das Benzoylcumaran, das Veratroylcumaran und das Trimethylgalloylcumaran. Wenn man nun in Betracht zieht, daß bei Anwendung von Phenoläthern die Säurereste stets in die *p*-Stellung zu der Alkyloxygruppe eintreten, so erscheint der Schluß gerechtfertigt, daß auch die von uns erhaltenen Cumaranketone das *p*-Benzoylcumaran, das *p*-Veratroylcumaran und das *p*-Trimethylgalloylcumaran sind. Die Erbringung eines strengen Beweises hierfür wird noch viel

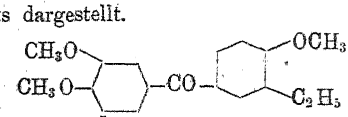
Mühe kosten[1]); ist aber unsere Ansicht richtig, so können in den weiter unten beschriebenen Leuko-cumaranketonen die ersten synthetischen Catechine vorliegen.

p-Benzoyl-cumaran (Formel I).

Ein Gemisch von 6 g Cumaran und 7 g Benzoylchlorid wird mit etwas Schwefelkohlenstoff überschichtet und allmählich mit 6 g Aluminiumchlorid versetzt. Nach einigem Schütteln überläßt man die dicke, gelblichrot gefärbte Reaktionsmasse 48 Stunden lang sich selbst und zerlegt die entstandene Aluminiumverbindung durch Eintragen von Eisstücken. Man vertreibt nun durch Einleiten von Wasserdampf das unangegriffene Cumaran, nimmt das nicht flüchtige Öl mit Äther auf und wäscht die ätherische Lösung behufs Beseitigung der beigemengten

[1]) Wir gedenken zunächst zu beweisen, daß die aromatischen Säurereste in dieselbe Stellung in das Cumaran eintreten wie in das *o*-Äthylanisol. Zu diesem Zwecke soll im Hinblick auf unsere Mitteilung über die Aufspaltung des sauerstoffhaltigen Ringes im Catechin (diese Berichte **40**, 720 [1907]) die analoge Reaktion beim *p*-Benzoylcumaran, *p*-Veratroylcumaran und *p*-Trimethylgalloylcumaran durchgeführt werden, wobei Diphenylmethanderivate von der allgemeinen Formel:  zu erwarten sind. Andererseits sollen dieselben Verbindungen aus den entsprechenden *o*-Äthylanisolketonen, , dargestellt werden.

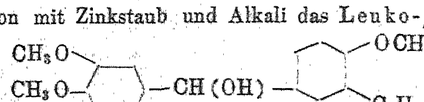
Da wir eine geringe Menge von Äthylphenol als Nebenprodukt bei der Darstellung des Cumarans nach der Methode von Alexander gewonnen haben, so haben wir dasselbe methyliert und aus dem erhaltenen *o*-Äthylanisol die folgenden Verbindungen bereits dargestellt.

p-Veratroyl-*o*-äthylanisol, .

Dieses Keton läßt sich leicht durch Paarung des *o*-Äthylanisols mit Veratroylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid darstellen. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 103—104°, welche von konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen werden.

$C_{18}H_{20}O_4$. Ber. C 72.00, H 6.66.

Gef. » 71.97, » 6.77.

Es liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Alkali das Leuko-*p*-Veratroyl-*o*-äthylanisol, , welches aus verdünntem Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 84—85° kry-

Benzoesäure mit verdünnter Natronlauge aus. Der nach dem Verdunsten des Äthers zurückgebliebene Rückstand erstarrt im Kältegemisch und kann auf porösem Porzellan getrocknet werden. Zur Reinigung krystallisiert man ihn aus Ligroin um und erhält so gut ausgebildete Krystalle vom Schmp. 44°, welche beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure sich schwach orange färben und mit gelber Farbe in Lösung gehen.

$C_{15}H_{12}O_2$. Ber. C 80.35, H 5.05.
Gef. » 79.97, » 5.57.

Hr. A. Fock-Berlin hatte die Güte, diese Krystalle zu messen und uns darüber folgendes mitzuteilen.

Triklin:

$$a:b:c = 1.4568:1:1.8354.$$
$$A = 107^\circ 35' \quad \alpha = 101^\circ 32'$$
$$B = 113^\circ 42' \quad \beta = 109^\circ 45'$$
$$C = 108^\circ 40' \quad \gamma = 103^\circ 9'.$$

Beobachtete Formen: a = {100}, b = {010}, c = {001} und o = $\{1\bar{1}1\}$.

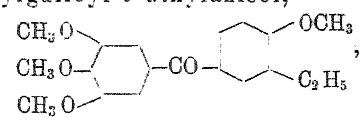
Zur Untersuchung lagen drei etwa 5 mm große Krystalle vor, an denen die Pinakoide vorherrschten, so daß sie dem Ansehen nach teils Rhomboedern glichen. Die Form o$\{1\bar{1}1\}$ trat nur untergeordnet auf. Daneben wurde frei-

---

stallisiert und von konzentrierter Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe gelöst wird.

$C_{18}H_{22}O_4$. Ber. C 71.52, H 7.29.
Gef. » 71.28, » 7.45.

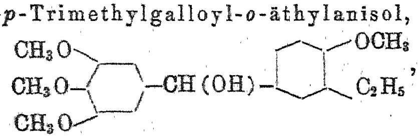
Das *p*-Trimethylgalloyl-*o*-äthylanisol,



bildet glitzernde Kryställchen (aus verdünntem Alkohol), welche bei 105° schmelzen. Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure färben sie sich orange und liefern eine gelbe Lösung.

$C_{19}H_{22}O_5$. Ber. C 69.09, H 6.66.
Gef. » 68.70, » 6.72.

Das Leuko-*p*-Trimethylgalloyl-*o*-äthylanisol,



wird aus Benzol-Ligroin in farblosen Nädelchen erhalten. Dieselben schmelzen bei 86—88° und werden von konzentrierter Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe aufgenommen.

$C_{19}H_{24}O_5$. Ber. C 68.67, H 7.23.
Gef. » 68.33, » 7.44.

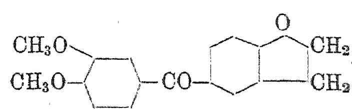
lich auch noch ein Prisma beobachtet, doch dürfte es wahrscheinlich nur die Fläche a{100} in Zwillingsstellung zur Spaltungsfläche b{010} gewesen sein. Bei der trüben Beschaffenheit und unvollkommenen Struktur war eine sichere Entscheidung nicht möglich.

	Beobachtet	Berechnet
a : b = (100) : (010) =	71°20'	—
a : c = (100) : (001) =	66°18'	—
b : c = (010) : (001) =	72°25'	—
o : c = $(1\bar{1}1)$: (001) =	61°52'	—
o : b = $(1\bar{1}1)$: $(0\bar{1}0)$ =	58°54'	—
o : a = $(1\bar{1}1)$: (100) =	57°42'	57°44½'.

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach b{010}, merklich nach c{001}, durch b{010} gesehen, treten optische Axen nicht aus.

Beim Kochen einer alkoholischen Lösung des *p*-Benzoylcumarans mit Zinkstaub und Alkali entsteht das Leuko-*p*-Benzoylcumaran, welches unserer Auffassung nach die Muttersubstanz des Catechins sein dürfte. Wir haben diese Verbindung bisher nur als dickflüssiges Öl erhalten. Es wird von konzentrierter Schwefelsäure mit gelblich roter Farbe aufgenommen.

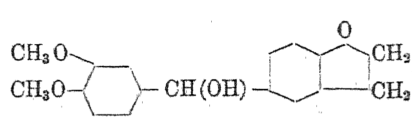
p-Veratroyl-cumaran,



In ganz analoger Weise läßt sich auch das Veratroylchlorid mit dem Cumaran paaren. Der nach der Verjagung des unangegriffenen Cumarans zurückgebliebene feste Rückstand wird abfiltriert, mit verdünnter Natronlauge zur Entfernung der beigemengten Veratrumsäure ausgekocht, dann getrocknet, mit Äther, in welchem Lösungsmittel das Veratroyl-cumaran schwer löslich ist, ausgewaschen und schließlich aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert. Wir erhielten so weiße, kurze, dicke, gut ausgebildete Prismen, welche bei 136—137° schmolzen und sich gegenüber konzentrierter Schwefelsäure so wie das *p*-Benzoyl-cumaran verhielten.

$C_{17}H_{16}O_4$. Ber. C 71.83, H 5.63.
Gef. » 71.63, » 5.80.

Leuko-*p*-Veratroyl-cumaran,

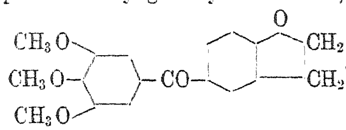


Das *p*-Veratroyl-cumaran wird durch Zinkstaub und Alkali glatt zu seiner Leukoverbindung reduziert. Sie bildet farblose, kurze, dicke, zusammengewachsene Säulen (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 97—98° und wird von konzentrierter Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe aufgenommen.

$C_{17}H_{18}O_4$. Ber. C 71.32, H 6.29.
Gef. » 71.21, » 6.61.

Das

p-Trimethylgalloyl-cumaran,

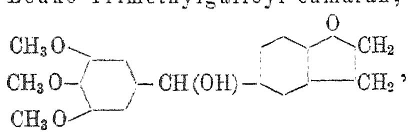


krystallisiert aus Alkohol in Nadeln, welche bei 110—111° schmelzen. Beim Benetzen mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen orange und ergeben eine gelbe Lösung.

$C_{18}H_{18}O_5$. Ber. C 68.79, H 5.73.
Gef. » 68.80, » 6.11.

Das

Leuko-Trimethylgalloyl-cumaran,



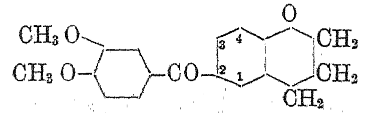
krystallisiert aus Benzol-Ligroin in weißen Blättchen, welche bei 108—109° schmelzen und von konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe aufgenommen werden.

$C_{18}H_{20}O_5$. Ber. C 68.35, H 6.32.
Gef. » 68.20, » 6.65.

Einwirkung von Veratroylchlorid auf Chroman.

Wenn unsere Auffassung richtig ist, daß das Cumaran bei den eben beschriebenen Reaktionen wie ein Phenoläther reagiert, so waren auch bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Chroman, welches gleichfalls ein cyclischer Phenoläther ist, ganz analoge Ketone zu erwarten, was der Versuch denn auch ergab. Bei der Paarung des Veratroylchlorids mit dem Chroman[1]), für dessen Überlassung wir seinem Entdecker, Hrn. J. v. Braun, zum besten Danke verpflichtet sind, erhielten wir in guter Ausbeute das

2-Veratroyl-chroman,



welches aus verdünntem Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 103—104° krystallisierte. Seine Lösung in konzentrierter Schwefel-

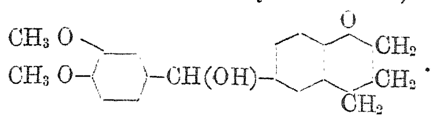
[1]) Mit dem Rest des uns zur Verfügung stehenden Chromans haben wir festgestellt, daß es sich auch mit Benzoylchlorid paaren läßt. Das erhaltene Keton bildet ein Öl, welches im Kältegemisch zu einer weißen Krystallmasse erstarrt und unter einem Druck von 710 mm bei 365° siedet.

$C_{16}H_{14}O_2$. Ber. C 80.67, H 5.88.
Gef. » 80.30, » 6.11.

säure war gelb gefärbt und besaß eine sehr schwache grünliche Fluorescenz.

$C_{18}H_{18}O_4$. Ber. C 72.48, H 6.04.
Gef. » 72.46, » 6.20.

Leuko-2-Veratroyl-chroman,



Diese interessante Verbindung, welche möglicherweise noch eine größere Bedeutung für die Chemie der sogenannten Gerbstoffe erlangen wird, entsteht glatt, wenn man das 2-Veratroyl-chroman mit Zinkstaub und Alkali reduziert. Sie krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kurzen, dicken, gut ausgebildeten Prismen, welche bei 115—116° schmelzen. Ihre Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist fuchsinrot.

$C_{18}H_{20}O_4$. Ber. C 72.00, H 6.66.
Gef. » 71.98, » 6.81.

Bern, Universitätslaboratorium.

---

523. St. v. Kostanecki: Weitere Synthesen in der Flavongruppe.

(Eingegangen am 5. August 1907.)

Bei der Ausarbeitung der Flavongruppe wurden im hiesigen Laboratorium einige Flavonfarbstoffe mit dem Cuminolreste erhalten, die ich hier kurz beschreiben möchte.

2-Oxy-4'-isopropyl-flavon.

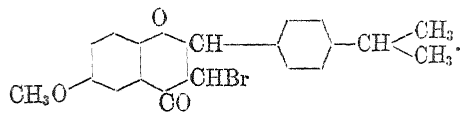
(Bearbeitet von Hrn. M. Kolker.)

Setzt man zu einer Lösung von 4 g Chinacetophenonmonomethyläther und 3.6 g Cuminol in 20 ccm Alkohol 8 g heißer, 50-proz. Natronlauge hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit sofort rot und erstarrt nach einigem Stehen zu einer festen Masse. Auf Wasserzusatz erhält man einen gelben Niederschlag, der solange aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird, bis er farblos erscheint und sich in Alkohol mit stark violetter Fluorescenz löst. Er bildet dann schöne Blättchen vom Schmp. 90°, welche von alkoholischer Natronlauge mit roter und

von konzentrierter Schwefelsäure mit orangefarbener Nuance aufgenommen werden.

$C_{19}H_{20}O_3$. Ber. C 77.02, H 6.75.
Gef. » 76.99, » 7.07.

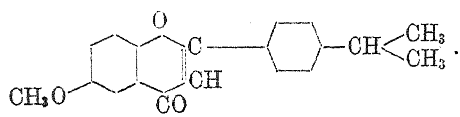
2-Methoxy-4'-isopropyl-α-bromflavanon,



Bromiert man das 2-Methoxy-4'-isopropyl-flavanon in Schwefelkohlenstofflösung mit einem Mol.-Gew. Brom, so erhält man nach dem Verdunsten des Lösungsmittels einen gelblich gefärbten Rückstand, welcher nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig weiße Nadeln vom Schmp. 125—127° ergibt.

$C_{19}H_{19}BrO_3$. Ber. Br 21.33. Gef. Br 21.18.

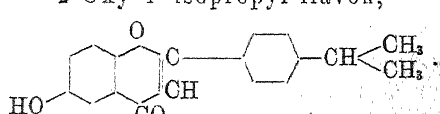
2-Methoxy-4'-isopropyl-flavon,



Wie alle α-Bromflavanone verliert auch das 2-Methoxy-4'-isopropyl-α-bromflavanon sehr leicht ein Mol. Bromwasserstoffsäure, wenn man zu seiner warmen, alkoholischen Lösung starke Kalilauge hinzusetzt. Nach dem Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man das gebildete 2-Methoxy-4'-isopropylflavon in weißen Blättchen, welche bei 135° schmelzen und von konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv hellgrüner Fluorescenz aufgenommen werden.

$C_{19}H_{18}O_3$. Ber. C 77.55, H 6.13.
Gef. » 77.67, » 6.06.

2-Oxy-4'-isopropyl-flavon,



Durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure läßt sich das 2-Methoxy-4'-isopropyl-flavon entmethylieren. Das nach dem Eingießen in Natriumbisulfitlösung abgeschiedene Reaktionsprodukt reinigt man zunächst durch Lösen in Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure, alsdann krystallisiert man es aus verdünntem Alkohol um.

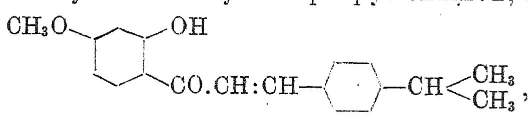
Man erhält so blaßgelbe Spieße vom Schmp. 182—183°, welche von verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe aufgenommen werden. Ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelblich und fluoresciert bläulichgrün.

$C_{15}H_{16}O_3$. Ber. C 77.14, H 5.71.
Gef. » 76.81, » 6.05.

3-Oxy-4'-isopropyl-flavonol.
(Bearbeitet von Hrn. A. Tobler.)

Unter denselben Bedingungen wie der Benzaldehyd[1]) läßt sich auch das Cuminol mit dem Paeonol zu einem ungesättigten Keton paaren. Das entstandene

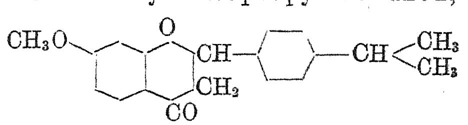
2'-Oxy-4'-methoxy-4-isopropyl-chalkon,



krystallisiert aus Alkohol in gelben Blättchen, welche bei 104° schmelzen und von konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen werden.

$C_{19}H_{20}O_3$. Ber. C 77.03, H 6.75.
Gef. » 77.30, » 6.86.

3-Methoxy-4'-isopropyl-flavanon,



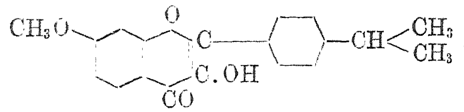
Behufs Umwandlung des eben beschriebenen Chalkons in das 3-Methoxy-4'-isopropyl-flavanon wird eine warme alkoholische Lösung des Chalkons bis zur beginnenden Trübung mit verdünnter Salzsäure (1 Teil Salzsäure 1.19 und 2 Teile Wasser) versetzt und 24 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich das gebildete Flavanon in farblosen Prismen, und das unangegriffene Chalkon in gelben Blättchen aus. Man trennt die Krystalle mechanisch und krystallisiert das Flavanon mehrmals aus Alkohol um, bis es den Schmp. von 75° aufweist.

$C_{19}H_{20}O_3$. Ber. C 77.02, H 6.75.
Gef. » 76.65, » 7.01.

---

[1]) Emilewicz und Kostanecki, diese Berichte **31**, 698 [1898].

3-Methoxy-4'-isopropyl-flavonol,



Durch Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure auf eine heiße, alkoholische Lösung des 3-Methoxy-4'-isopropyl-flavanons bildet sich das α-Isonitroso-3-methoxy-4'-isopropyl-flavanon, welches schon beim längeren Stehenlassen der Reaktionsflüssigkeit Hydroxylamin abspaltet und in das 3-Methoxy-4'-isopropyl-flavonol übergeht. Da die letztere Verbindung ziemlich schwer in Alkohol löslich ist, so läßt sie sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel von dem unangegriffenen Flavanon befreien. In reinem Zustande bildet es schwach gelbe, glänzende Blättchen, welche bei 201° schmelzen und von konzentrierter Schwefelsäure mit intensiver, grünlichblauer Fluorescenz aufgenommen werden.

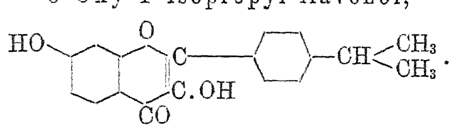
$C_{19}H_{18}O_4$. Ber. C 73.55, H 5.80.
Gef. » 73.42, » 6.04.

Wie alle Flavonole liefert auch dieses ein schwer lösliches, gelbes Natriumsalz und färbt die Tonerdebeize schwach gelb an.

Das Acetyl-3-Methoxy-4'-isopropyl-flavonol,
$C_{15}H_7O_2(OCH_3)(C_3H_7)(O.CO.CH_3)$,
krystallisiert aus verdünntem Alkohol in breiten Spießen vom Schmp. 163—164°.

$C_{21}H_{20}O_5$. Ber. C 71.59, H 5.68.
Gef. » 71.46, » 5.76.

3-Oxy-4'-isopropyl-flavonol,



Die Entmethylierung des 3-Methoxy-4'-isopropyl-flavonols geschah durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure. Der nach dem Eingießen der Reaktionsmasse in Natriumbisulfitlösung erhaltene Niederschlag erscheint, wenn man nicht zu lange das Erhitzen fortgesetzt hat, gelb gefärbt und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in fast farblosen Blättchen, welche bei 243° schmelzen.

$C_{18}H_{16}O_4$. Ber. C 72.97, H 5.40.
Gef. » 72.97, » 5.74.

Das 3-Oxy-4'-isopropyl-flavonol löst sich in verdünnter Natronlauge mit grünlichgelber Farbe und grünlicher Fluorescenz auf. Es färbt Tonerdebeize blaßgelb an. Seine Lösung in konzentrierter

Schwefelsäure ist nur schwach grünlichgelb gefärbt und besitzt eine starke, bläuliche Fluorescenz.

Das in üblicher Weise dargestellte

Acetyl-3-Acetoxy-4'-isopropyl-flavonol,
$C_{15}H_7O_2(C_3H_7)(O.CO.CH_3)_2$,

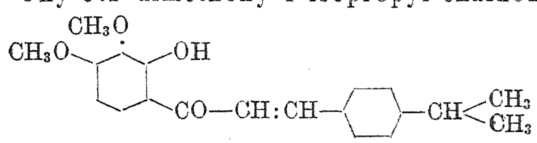
wurde behufs Reinigung zuerst aus Benzol-Ligroin, dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es bildet weiße Nadeln vom Schmp. 124°.

$C_{22}H_{20}O_6$. Ber. C 69.47, H 5.26.
Gef. » 69.41, » 5.57.

3.4-Dioxy-4'-isopropyl-flavonol.

(Bearbeitet von Hrn. H. Rabinowitsch.)

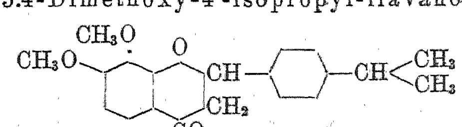
2'-Oxy-3'.4'-dimethoxy-4-isopropyl-chalkon,



Zu einer warmen Lösung von 5 g Gallacetophenondimethyläther und 3.8 g Cuminol in 5 ccm Alkohol gibt man 10 ccm heißer, 50-prozentiger Natronlauge hinzu und läßt die dunkelrot gefärbte Flüssigkeit solange an einem warmen Orte stehen, bis sie zu einer festen Masse erstarrt. Man zersetzt nun das gebildete Natriumsalz des 2'-Oxy-3'.4'-dimethoxy-4-isopropylchalkons durch verdünnte Salzsäure und krystallisiert den erhaltenen Niederschlag aus siedendem Alkohol um. Das 2'-Oxy-3'.4'-dimethoxy-4-isopropylchalkon bildet gelbe Blättchen, welche bei 114° schmelzen und von konzentrierter Schwefelsäure mit Orangefarbe aufgenommen werden.

$C_{20}H_{22}O_4$. Ber. C 73.62, H 6.75.
Gef. » 73.95, » 7.01.

3.4-Dimethoxy-4'-isopropyl-flavanon,

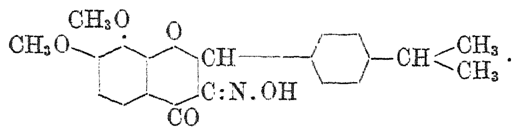


Eine Lösung von 5 g Chalkon in 80 ccm Alkohol wird mit 7 ccm verdünnter Salzsäure (1 Teil Salzsäure 1.19 und 1 Teil Wasser) versetzt und 48 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich der größte Teil des unangegriffenen Chalkons als gelbes Öl aus und kann durch Filtration beseitigt werden.

Läßt man alsdann das Filtrat längere Zeit stehen, so krystallisiert das 3.4-Dimethoxy-4'-isopropylflavanon allmählich aus. Es wird durch Umkrystallisieren aus Äther und alsdann aus Alkohol von den letzten Spuren des Chalkons befreit. In reinem Zustande bildet es weiße, körnige Kryställchen vom Schmp. 92°.

$C_{20}H_{22}O_4$. Ber. C 73.62, H 6.75.
Gef. » 73.86, » 6.89.

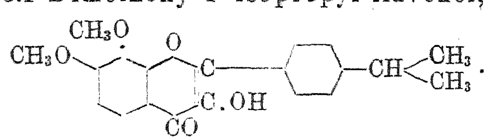
α-Isonitroso-3.4-dimethoxy-4-isopropyl-flavanon,



Durch Versetzen einer siedenden, alkoholischen Lösung des 3.4-Dimethoxy-4'-isopropyl-flavanons mit Amylnitrit und Salzsäure entsteht das α-Isonitroso-3.4-dimethoxy-4-isopropyl-flavanon, welches durch Lösen in Natronlauge und Ausfällen mit Essigsäure gereinigt wird. Beim Umkrystallisieren aus Benzol erhält man weiße, krystallinische Masse, welche bei 173° unter Zersetzung schmilzt. In verdünnter Natronlauge ist diese Verbindung mit schwach gelber Farbe leicht löslich, Kobaltbeize färbt sie gelb an.

$C_{20}H_{21}NO_5$. Ber. N 3.94. Gef. N 4.29.

3.4-Dimethoxy-4'-isopropyl-flavonol,



Die Überführung des eben besprochenen Isonitrosoprodukts in das entsprechende Flavonol erfolgt sehr leicht durch Behandlung mit Mineralsäuren; schon beim längeren Stehenlassen des Nitrosierungsgemisches spaltet sich infolge der Anwesenheit von Salzsäure Hydroxylamin ab, und man erhält das 3.4-Dimethoxy-4'-isopropyl-flavonol, welches durch Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten werden kann. Es bildet blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 162° und färbt Tonerdebeize hellgelb an. Seine Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist grünlichgelb. Beim Erwärmen mit Natronlauge liefert es ein intensiv gelbes, sehr schwer lösliches Natriumsalz.

$C_{20}H_{20}O_5$. Ber. C 70.59, H 5.88.
Gef. » 70.74, » 6.07.

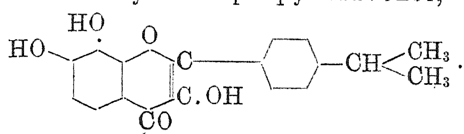
Das Acetyl-3.4-Dimethoxy-4'-isopropyl-flavonol,

$C_{15}H_6O_2(OCH_3)_2(C_3H_7)(O.CO.CH_3)$,

krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen, büschelförmig vereinigten Nadeln vom Schmp. 152°.

$C_{22}H_{22}O_6$. Ber. C 69.11, H 5.76.
Gef. » 68.88, » 5.71.

3.4-Dioxy-4'-isopropyl-flavonol,



Durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure läßt sich das 3.4-Dimethoxy-4'-isopropyl-flavonol vollständig entmethylieren. Das erhaltene Reaktionsprodukt krystallisiert aus Alkohol in silberglänzenden Blättchen, welche bei 265° schmelzen und in verdünnter Natronlauge mit Orangefarbe leicht löslich sind. Infolge der Anwesenheit von zwei orthoständigen Hydroxylen färbt das 3.4-Dioxy-4'-isopropyl-flavonol die Beizen kräftig an, indem auf Tonerdebeize gelbe Färbungen entstehen.

$C_{18}H_{16}O_5$. Ber. C 69.23, H 5.12.
Gef. » 69.11, » 5.38.

Das Acetyl-3.4-Diacetoxy-4'-isopropyl-flavonol,

$C_{15}H_6O_2(C_3H_7)(O.CO.CH_3)_3$,

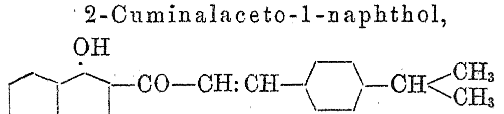
bildet weiße Nadeln (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 152°.

$C_{24}H_{22}O_8$. Ber. C 65.75, H 5.02.
Gef. » 65.94, » 5.25.

4'-Isopropyl-α-naphthoflavonol.

(Bearbeitet von Hrn. G. Stenzel.)

2-Cuminalaceto-1-naphthol,



Nach derselben Vorschrift, welche früher für die Darstellung des 2-Benzalaceto-1-naphthols gedient hat[1]), läßt sich auch das 2-Cuminalaceto-1-naphthol durch Paarung des Cuminols mit 2-Aceto-1-naphthol erhalten. Es krystallisiert aus Alkohol in orangeroten Prismen,

[1]) Diese Berichte **31**, 705 [1898].

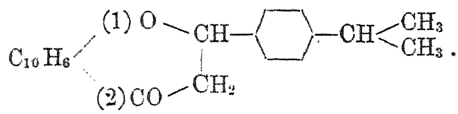
welche bei 98° schmelzen und von konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe aufgenommen werden.

$C_{22}H_{20}O_2$. Ber. C 83.54, H 6.33.
Gef. » 83.62, » 6.65.

Seine durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellte Acetylverbindung bildet hellgelbe Prismen (aus Alkohol) vom Schmp. 88—89°.

$C_{24}H_{22}O_3$. Ber. C 80.40, H 6.14.
Gef. » 80.21, » 6.21.

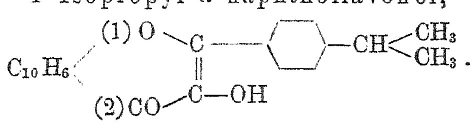
4'-Isopropyl-α-naphthoflavanon,



Eine alkoholische Lösung von 5 g 2-Cuminalaceto-1-naphthol in 250 ccm Alkohol wird mit Salzsäure bis zur beginnenden Trübung versetzt und 24 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten der Reaktionsflüssigkeit krystallisiert das gebildete 4'-Isopropyl-α-naphthoflavanon aus und kann durch 3—4-maliges Umkrystallisieren aus Alkohol völlig frei von dem unangegriffenen Chalkon erhalten werden. Es bildet farblose Säulen, welche bei 134—135° schmelzen.

$C_{22}H_{20}O_2$. Ber. C 83.54, H 6.33.
Gef. » 83.39, » 6.51.

4'-Isopropyl-α-naphthoflavonol,



Eine alkoholische Lösung von 4'-Isopropyl-α-naphthoflavanon wurde in üblicher Weise mit Amylnitrit und Salzsäure nitrosiert und die Reaktionsflüssigkeit längere Zeit sich selbst überlassen. Hierdurch ging das gebildete α-Isonitroso-4'-isopropyl-α-naphthoflavanon unter Abspaltung von Hydroxylamin in das 4'-Isopropyl-α-naphthoflavonol über, welches in gelben Nadeln aus der Lösung auskrystallisierte. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol resultierten hellgelbe Nädelchen vom Schmp. 211—212°, welche beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure sich orange färbten und mit schwach gelber Farbe und starker, hellgrüner Fluorescenz in Lösung gingen. Ihre alkoholische Lösung lieferte auf Zusatz von verdünnter Natronlauge ein unlösliches, intensiv gelbes Natriumsalz. Wegen seiner

Schwerlöslichkeit färbte das 4'-Isopropyl-α-naphthoflavonol die Beizen schlecht an, immerhin konnten auf Tonerdebeize hellgelbe Färbungen erhalten werden.

$C_{22}H_{18}O_3$. Ber. C 80.00, H 5.45.
Gef. » 80.07, » 5.66.

Das Acetyl-4'-Isopropyl-α-naphthoflavonol,

$C_{19}H_{10}O_2(C_3H_7)(O.CO.CH_3)$,

krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen, voluminösen Nädelchen, welche bei 157° schmelzen.

$C_{24}H_{20}O_4$. Ber. C 77.42, H 5.37.
Gef. » 77.06, » 5.59.

Bern, Universitätslaboratorium.

---

524. M. Dennstedt: Über Verwendung des Palladiums als Kontaktsubstanz bei der Elementaranalyse.

[Mitteilung aus dem Chemischen Staats-Laboratorium in Hamburg.]

(Vorgetr. i. d. Sitzung vom 22. Juli vom Verf.; eingeg. am 9. August 1907.)

Im heutigen Hefte (S. 3217) veröffentlichen Arnold Jacobsen und Georg Landesen eine Abhandlung über die Verwendung des Palladiums als Kontaktsubstanz bei der Elementaranalyse. Sie bedienen sich dabei der von mir angegebenen Methode mit der Abänderung, daß sie an Stelle des Platins als Kontaktsubstanz Palladium in der Form von Palladiumasbest benutzen und den Teil des Verbrennungsrohrs, wo der Katalysator liegt, einengen. Im übrigen benutzen sie die ältere Anordnung, d. h. die einfache Sauerstoffzufuhr, wie ihnen denn überhaupt die 2. Auflage meiner Anleitung offenbar unbekannt ist[1]). Da, wie ich gleich zeigen werde, das Palladium als Kontaktsubstanz dem Platin in keiner Weise überlegen ist, so bestätigen sie zu meiner Genugtuung lediglich, daß man bei einiger Geschicklichkeit auch mit der einfachen Sauerstoffzuführung selbst leicht flüchtige Stoffe von hohem Molekulargewicht, wie z. B. Naphthalin, Benzamid usw., tadellos verbrennen kann.

Jacobsen und Landesen gehen von der Meinung aus, daß Palladium als Kontaktsubstanz bei der Elementaranalyse weder von mir, noch von sonst jemand versucht worden sei. Aus den von ihnen selbst angezogenen Stellen aus meiner Entwicklungsgeschichte der

---

[1]) M. Dennstedt, Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, 2. Aufl., Otto Meissners Verlag, 1906.

organischen Elementaranalyse[1]) geht aber deutlich hervor, daß ich Palladium als Kontaktsubstanz auch wirklich benutzt habe. Auch meine Versuche erstreckten sich darauf, ob Palladium etwa wirksamer sei als Platin, zumal bei der Verbrennung von Steinkohle.

Da man bei der Verbrennung organischer Substanzen ganz ohne Katalysator gewöhnlich nur 2—4 % Kohlenstoff zu wenig findet, also nur ein ganz kleiner Teil der Gase überhaupt des Katalysators bedarf, so genügt bei richtiger Leitung der Verbrennung ein kleines Stückchen Platin oder Palladium und eine ganz kleine Strecke heller Rotglut, um die Verbrennung vollständig zu machen.

Nur ein organisches Gas macht davon eine Ausnahme, d. i. das durch eine außergewöhnlich hohe Entzündungstemperatur ausgezeichnete Methan.

Das ist der Grund, weshalb bei der Verbrennung von Steinkohlen, wobei sich anfangs Methan bildet, etwas unverbrannt hindurchgehen kann. Daher hielten wir bei der Analyse von Steinkohlen es für wünschenswert, einen besseren Katalysator als Platin anzuwenden, wenn es den gibt. Es gibt ihn aber nicht.

In Frage kam dabei nur Palladium und ferner das seit 100 Jahren für Verbrennungen benutzte Kupferoxyd.

Die Versuche wurden in der Art ausgeführt, daß man das Methan gemischt mit Sauerstoff mit Hilfe der doppelten Gaszuführung in dem gewöhnlichen Verbrennungsgestell entweder über ein etwa 5 cm langes, zusammengerolltes, glühendes Platinblech oder Palladiumblech, oder eine etwa 20—25 cm lange Schicht stark glühenden Kupferoxyds leitete, die Verbrennungsprodukte in gewohnter Weise absorbierte, dann aber die aus den Absorptionsapparaten austretenden Gase noch einmal über glühendes Platin, diesmal aber im elektrischen Ofen im Porzellanrohr auf 1200° erhitzt, leitete und die Gase nochmals durch Absorptionsapparate schickte.

Hierbei stellte sich heraus, daß reines Methan bei keinem dieser Katalysatoren vollständig verbrannte, daß Platin und Palladium aber gleichwertig waren, während Kupferoxyd in der Wirksamkeit zurückblieb. Das gleiche Verhältnis zeigte sich bei Gemischen von Methan mit anderen brennbaren Gasen, nur waren die Mengen des unverbrannt Hindurchgehenden wesentlich geringer, besonders beim Platin und Palladium, so daß eine Beeinträchtigung der Analysenresultate dadurch nicht bewirkt wird.

Während das Palladium als Katalysator demnach dem Platin gleichwertig ist, so hat es diesem gegenüber in anderer Beziehung

[1]) Stuttgart, Ferd. Enke 1899, S. 100 u. 103.

einige Nachteile. Glüht man Palladiumblech im Sauerstoffstrom, und läßt man im Sauerstoffstrom erkalten, so verliert es seine metallisch glänzende Oberfläche und überzieht sich mit einer graugrünen Schicht, so daß man bei der Verbrennung nie ganz sicher ist, ob sich nicht Kohle auf dem Blech niedergeschlagen hat. Benutzt man außerdem das Palladiumblech lange Zeit, so wird es allmählich brüchig und zerfällt schließlich ganz.

Jacobsen und Landesen benutzen nun allerdings nicht Palladiumblech, sondern Palladiumasbest. Sie bestreiten hierbei, daß der Asbest bei der Verbrennung schwefelhaltiger Substanzen Schwefelsäure zurückhalte. Diese meine Behauptung stützt sich nun nicht bloß, wie Jacobsen und Landesen annehmen, auf eine ältere Beobachtung Grittners, sondern auf eigene Versuche, und zwar nicht bloß auf Platinasbest, sondern auch auf Asbest überhaupt.

Bekanntlich können alle festen Körper, selbst wenn sie chemisch nicht angegriffen werden, auch bei Rotglut Schwefelsäure zurückhalten; das tun in gleicher Weise Platinquarz und Platinblech, aber auch Palladiumquarz und Palladiumblech. Hier hat man es offenbar nur mit Adsorption zu tun. Ebenso findet man aber immer bei der Verbrennung schwefelhaltiger Substanzen im Verbrennungsrohr und auch im Asbest Spuren von Schwefelsäure, meist so wenig, daß sie das Analysenresultat kaum beeinflussen. Trotzdem habe ich schon seit langem empfohlen (s. u. a. Anleitung S. 66), bei schwefelhaltigen Stoffen nach der Verbrennung das Rohr mit Wasser auszuspülen und die Flüssigkeit dem Extrakt aus dem Bleisuperoxyd zuzufügen. Wenn man dabei so verfährt, wie ich angegeben habe, so ist das eine bei einer Verbrennung gar nicht in Betracht kommende kleine Mühe. Beim Glase haben wir es nicht nur mit Adsorption, sondern auch mit chemischer Bindung zu tun: man findet in dem Spülwasser stets Spuren von Alkalisulfat, und das gleiche scheint bei Asbest der Fall zu sein.

Wenn Jacobsen und Landesen in ihrem Palladiumasbest keine Schwefelsäure gefunden haben, so haben sie nicht lege artis darauf geprüft. Da es sich bei der Verbrennung schwefelarmer Stoffe immer nur um Spuren handelt, bekommt man auf Zusatz von Bariumchlorid nicht immer gleich Trübung, sondern man muß einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmen und 24 Stunden stehen lassen.

Will man aber, was bei genauen Analysen erforderlich ist, nach der Verbrennung Rohr und Kontaktsubstanz mit Wasser abspülen, so eignet sich dazu Asbest am allerwenigsten; ein Stück Platinblech ist im Augenblick abgewaschen, nicht aber eine lockere Masse wie Asbest, die die Schwefelsäure naturgemäß viel fester hält.

Wie schon erwähnt, haben Jacobsen und Landesen den mittleren Teil des Verbrennungsrohrs, wo der Palladiumasbest liegt, durch Zusammenfallenlassen und Ausziehen verjüngt. Die Verjüngung soll die Vermischung der aus dem breiteren Teil eintretenden Dämpfe mit dem Sauerstoff begünstigen und die Berührungsdauer des Gasgemisches mit der Kontaktsubstanz verlängern. Das erste ist unbedingt zugegeben, die genügende Mischung der Dämpfe mit dem Sauerstoff ist aber durch die an dieser Stelle herrschende hohe Temperatur sowieso gewährleistet. Der zweite Punkt ist richtig, wenn man — gerade das Gegenteil behauptet; indem die Gase mit einer gewissen Geschwindigkeit aus dem weiteren in den engeren Teil des Rohres eintreten, müssen sie natürlich in dem engeren Querschnitt ihre Geschwindigkeit vergrößern, sie bleiben also nicht längere, sondern kürzere Zeit mit der Kontaktsubstanz in Berührung. Jacobsen und Landesen folgern die bessere Wirkung der Einengung aus 11 Naphthalinverbrennungen, von denen 5 im Rohr ohne und 6 im Rohr mit Einengung ausgeführt wurden; bei der ersten Reihe finden sie im Durchschnitt größere Abweichungen vom Mittelwert, bei der zweiten Reihe geringere. Wenn man bedenkt, wie zahlreich die Umstände sind, die bei einer Elementaranalyse eine geringe Abweichung nach oben oder unten bedingen können, ferner daß die Analysen beider Serien nicht durchgehend nach der einen oder anderen Seite fallen, sondern ineinandergreifen, so sieht man ohne weiteres, daß der gezogene Schluß viel zu weit geht.

Das eingeengte Rohr hat nun aber noch einen anderen, nicht geringen Nachteil. Da die Einengung über der Rinne schweben würde, und man daher nicht genügend hohe Temperatur erhalten kann, so muß man die Rinne weglassen und diesen Teil des Rohres unmittelbar mit der Flamme erhitzen. Es ist klar, daß dieser schon durch das Ausziehen weniger widerstandsfähig gemachte Rohrteil besonders angegriffen und so die Lebensdauer der Verbrennungsröhren wesentlich heruntergedrückt werden muß.

Für leicht verpuffende Substanzen und solche, die vor der Verdampfung schmelzen und sich daher gern an einem Ende des Schiffchens ansammeln, glauben Jacobsen und Landesen Schiffchen mit Querwänden empfehlen zu sollen; leider hatten sie, wie sie sagen, solche Schiffchen nicht zur Hand. Nun, diese Schiffchen werden von uns seit Jahren benutzt und empfohlen (s. Anleitung S. 45/46 und 50), wobei sich Schiffchen aus poröser Porzellanmasse ganz besonders bewährt haben. Andere, von Jacobsen und Landesen empfohlene kleinere Abänderungen, wie z. B. Anwendung eines »Asbestblöckchens« zur Erkennung des Ganges der Verbrennung an Stelle des von mir

angegebenen Platindrahts und andere Kleinigkeiten, bedürfen keiner Erwähnung.

Zum Schluß geben Jacobsen und Landesen an, daß es vorläufig nicht gelungen sei, in Substanzen, die Stickstoff und Schwefel enthalten, neben dem Schwefel zugleich auch Kohlenstoff und Wasserstoff zu bestimmen. Diese Behauptung mutet mich seltsam an, da solche Bestimmungen im hiesigen Laboratorium ich möchte fast sagen täglich mit Erfolg durchgeführt werden. Ich muß daher annehmen, daß ihr Mißerfolg bei schwefelhaltigen Substanzen nur einem unglücklichen Zufall zugeschrieben werden kann. Der von ihnen angenommene Grund, daß das Bleisuperoxyd bei Gegenwart von Schwefelsäure die Stickoxyde nicht absorbiere, ist, wie unsere Versuche beweisen, jedenfalls unzutreffend.

525. A. Windaus und A. Hauth: Notiz über Phytosterin.

[Aus der Medizin. Abteilung des Universitätslaboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 12. August 1907.)

Vor kurzem[1]) haben wir berichtet, daß es uns mittels der Bromadditionsprodukte der Ester gelungen sei, das Rohphytosterin der Calabarbohne in zwei Bestandteile zu zerlegen, in das Stigmasterin, $C_{30}H_{50}O$ (oder $C_{30}H_{48}O$) und in ein Phytosterin, $C_{27}H_{46}O$ (oder $C_{27}H_{44}O$) vom Schmp. 136—137°. Über letzteres handelt die vorliegende Notiz.

Darstellung. Das von Merck-Darmstadt gelieferte Rohphytosterin wurde in der üblichen Weise mit Essigsäureanhydrid acetyliert. 20 g getrocknetes Acetylprodukt wurden in 200 ccm Äther gelöst und mit 250 ccm einer Brom-Eisessig-Mischung versetzt (5 g Brom in 100 ccm Eisessig). Alsbald fielen reichlich kleine, derbe Krystalle aus, die nach zweistündigem Stehen der Lösung abfiltriert wurden. Sie bestehen aus dem Tetrabromid des Stigmasterin-acetats[2]). Das Filtrat enthält das Bromadditionsprodukt des anderen Bestandteils. Zur Darstellung des letzteren wurde die Lösung in kleinen Portionen mit 200 g 4-prozentigem Natriumamalgam versetzt und darauf nach dem Entfernen des Quecksilbers und dem Abdestillieren des Äthers noch mit 10 g Zinkstaub zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abfiltrieren des Zinkstaubes wurde das Acetat durch Zusatz von Wasser ausgefällt und durch vierstündiges Kochen mit 200 ccm einer

[1]) Diese Berichte **39**, 4378 [1906]. [2]) Diese Berichte **39**, 4381 [1906].

10-prozentigen alkoholischen Kalilauge verseift. Beim Abkühlen der Lösung fielen glänzende Krystallblätter aus, deren Menge bei vorsichtigem Zusatz von Wasser noch vermehrt werden konnte. Ausbeute 12 g. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolzen sie bei 136—137°. In Bezug auf Löslichkeit und Krystallform entsprachen sie ganz den bekannten Phytosterinen, ebenso gaben sie alle Farbenreaktionen der Cholesterinkörper, auch die Reaktion von Neuberg und Rauchwerger[1]).

Vor einigen Jahren haben Burian[2]) und Ritter[3]) ein Phytosterin aus Weizenkeimlingen beschrieben, das Sitosterin, das ebenfalls bei 136—137° schmilzt. Durch die Freundlichkeit der Hrn. Prof. Winterstein und Dr. Burian sind wir in den Besitz dieses Phytosterins gelangt und haben es genau mit unserem Phytosterin vergleichen können.

Hierbei hat sich die vollständige Identität beider ergeben; nicht nur ist das Drehungsvermögen dasselbe, auch ein Gemisch beider schmilzt ebenso wie die Komponenten; weiter haben wir unseren Alkohol in das Acetat, Propionat und Benzoat übergeführt und die Schmelzpunkte dieser Verbindungen mit den Angaben von Burian und Ritter identisch befunden[4]). Schließlich hat Hr. Dr. Jäger, wie er uns freundlichst mitteilt, die Identität der beiden Phytosterine auch krystallographisch nachgewiesen.

Wir glauben übrigens, daß die meisten bisher beschriebenen Phytosterine vom Schmp. ca. 135° vollständig oder zum größten Teil aus Sitosterin bestehen, und wir wären denjenigen Fachgenossen, welche Phytosterine besitzen, dankbar, wenn sie uns ihr Material zu einer chemischen und krystallographischen Identifizierung überlassen würden[5]).

Nach dem eben beschriebenen Verfahren haben wir eine größere Menge Phytosterin dargestellt und einige vorläufige Versuche angestellt, um das Verhalten von Phytosterin und Cholesterin einigen Reagenzien gegenüber zu vergleichen.

---

[1]) Festschrift für Ernst Salkowski, S. 281. Korrektur hierzu Ztschr. f. physiol. Chem. **47**, 335.

[2]) Monatsh. f. Chem. **18**, 551 [1897].

[3]) Ztschr. f. physiol. Chem. **34**, 461.

[4]) Über die experimentellen Einzelheiten s. A. Hauth, Zur Kenntnis der Phytosterine, Inaug.-Diss., Freiburg i. B. 1907.

[5]) Wir haben inzwischen noch das Phytosterin des Leinöls untersucht und festgestellt, daß das Acetat dieses Phytosterins kein schwer lösliches Tetrabromadditionsprodukt liefert. Hierdurch unterscheidet es sich in auffallender Weise vom Rüböl-phytosterin, das etwa 20 % eines stigmasterinartigen Körpers enthält.

10 g Phytosterin wurden in 800 ccm Amylalkohol gelöst und allmählich 60 g metallisches Natrium in die siedende Lösung eingetragen und 8 Stunden gekocht, bis alles Natrium verbraucht war; dann wurde vorsichtig mit Wasser versetzt, die Natronlauge abgelassen und die amylalkoholische Schicht nach dem Waschen mit verdünnter Schwefelsäure mit Wasserdampf behandelt. Im Kolben hinterblieb eine feste krystallinische Masse, die abfiltriert und aus Aceton umkrystallisiert wurde. Sie krystallisiert in derben Nadeln, bei sehr langsamem Auskrystallisieren in rechteckigen Tafeln und schmilzt bei 175°. Die Substanz ist sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin; leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äther. Ausbeute 70 % der theoretischen. Die Salkowkische Farbenreaktion fällt negativ aus; die lufttrockene Substanz enthält kein Krystallwasser.

0.1762 g Sbst.: 0.5399 g CO_2, 0.2018 g H_2O.

$C_{27}H_{48}O$. Ber. C 83.40, H 12.48.
Gef. » 83.57, » 12.81.

Um zu prüfen, ob die neue Substanz, wie wir es von einem Dihydrophytosterin erwarteten, gesättigt sei, untersuchten wir ihr Verhalten zu Brom und stellten zu unserm Erstaunen fest, daß sie noch Brom aufzunehmen vermochte. Die nächstliegende Vermutung war demgemäß die, daß die Substanz vom Schmp. 175° ein Gemenge sei und eine beträchtliche Quantität nicht reduzierten Phytosterins enthalte. Es wurden darum 10 g der Substanz vom Schmp. 175° genau in der gleichen Weise wie oben beschrieben, 8 Stunden mit Natrium und Amylalkohol gekocht, das Reduktionsprodukt isoliert und aus Aceton umkrystallisiert. Es schmolz unverändert und erwies sich gegenüber Brom als ungesättigt. Dieses selbe Material wurde nun noch ein drittes Mal einen Tag lang reduziert; aus dem Reaktionsprodukt wurden durch Umkrystallisieren eine Reihe von Fraktionen bereitet, die alle bei 175° schmolzen und wie das Ausgangsmaterial noch Brom addierten. Hieraus geht, wie wir glauben, mit Sicherheit hervor, daß die Substsnz vom Schmp. 175° einheitlich ist.

Sie kann als sehr charakteristisches Derivat des Phytosterins, das zum Nachweis desselben dienen kann, angesehen werden. Wir haben sie nicht nur aus dem Phytosterin der Calabarbohne, sondern auch aus dem Phytosterin des Leinöls, sowie aus dem Sitosterin von Burian bereitet.

Zur Feststellung des Molekulargewichts haben wir mit dem Acetylprodukt der Verbindung eine Bestimmnng in Naphthalin vorgenommen:

0.9134 g in 10 g Naphthalin: 1.47° Erniedrigung.

$C_{29}H_{50}O_2$. Ber. M 430. Gef. M 428.

Zur Charakterisierung des Dihydrophytosterins seien die folgenden Derivate erwähnt.

Dihydrophytosterylchlorid. 5 g Dihydrophytosterin wurden mit 5 g Phosphorpentachlorid verrieben und das Reaktionsprodukt nach Zusatz von kaltem Wasser mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert und der Rückstand aus Aceton umkrystallisiert. Ausbeute 3.5 g. Das Dihydrophytosterylchlorid ist leicht löslich in Chloroform und Äther, schwerer löslich in Aceton, sehr schwer löslich in Methylalkohol. Es bildet lange, glänzende Prismen, die bei 114—115° schmelzen.

0.2050 g Sbst.: 0.5972 g CO_2, 0.2204 g H_2O. — 0.2072 g Sbst.: 0.0708 g AgCl.

$C_{27}H_{47}Cl$. Ber. C 79.64, H 11.64, Cl 8.72.
Ge. » 79.45, » 12.03, » 8.45.

Dihydrophytosten. Zur Bereitung dieses Kohlenwasserstoffs wurde das Dihydrophytosterylchlorid in der üblichen Weise mit Natrium und Amylalkohol reduziert. Das Reaktionsprodukt, das sich als frei von Halogen erwies, wurde durch Lösen in wenig Äther und Zusatz von Methylalkohol umkrystallisiert. Es bildet glänzende, rechteckige Blätter, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 80—81° schmelzen.

0.1393 g Sbst.: 0.4452 g CO_2, 0.1629 g H_2O.

$C_{27}H_{48}$. Ber. C 87.01, H 12.99.
Gef. » 87.16, » 13.08.

Sowohl das Dihydrophytosterylchlorid als auch das Dihydrophytosten erwiesen sich beim Behandeln mit Brom als ungesättigt.

Der überraschende Befund, daß bei der Behandlung des Phytosterins mit Natrium und Amylalkohol eine ungesättigte Substanz entsteht, läßt, wie es scheint, nur zwei Deutungen zu.

Entweder 1. das ungesättigte »Dihydrophytosterin« ist gar kein Reduktionsprodukt, sondern ein Umlagerungsprodukt des Phytosterins. In diesem Falle wirkt bei der Behandlung mit metallischem Natrium und Amylalkohol nur das gebildete Natriumamylat, während der frei werdende Wasserstoff ohne Wirkung bleibt;

oder 2. Falls das »Dihydrophytosterin« ein Reduktionsprodukt des Phytosterins ist, muß dieses letztere, nicht wie man bisher annahm nur eine, sondern mindestens 2 Doppelbindungen enthalten, von denen nur die eine durch Natrium und Amylalkohol reduziert wird.

Um die erste Vermutung zu prüfen, wurde das Phytosterin nunmehr mit fertig gebildetem Natriumamylat behandelt. Hierbei sollte

also, wenn die Annahme 1. zuträfe, ebenfalls »Dihydrophytosterin« entstehen. Dies war indessen nicht der Fall.

10 g metallisches Natrium wurden in 200 ccm kochendem Amylalkohol vollständig gelöst und in die Lösung 10 g trocknes Phytosterin eingetragen. Die weitere Verarbeitung geschah genau wie in dem oben beschriebenen Versuch. Das wiederholt aus Aceton umkrystallisierte Reaktionsprodukt krystallisiert in büschelförmig angeordneten Nadeln und schmilzt bei 146—147°.

0.1708 g Sbst.: 0.5235 g CO_2, 0.1915 g H_2O.

$C_{27}H_{46}O$. Ber. C 83.86, H 12.00.
Gef. » 83.59, » 12.54.

Die neue Substanz, die als Pseudophytosterin bezeichnet werden soll, unterscheidet sich also aufs deutlichste sowohl vom Phytosterin als auch vom Dihydrophytosterin. Wir sehen sie als ein Umlagerungsprodukt des Phytosterins an. Sie ist indessen nicht als Zwischenprodukt beim Übergang des Phytosterins in Dihydrophytosterin aufzufassen, da sie sich merkwürdigerweise gegenüber metallischem Natrium und Amylalkohol als völlig indifferent erweist. Die Farbenreaktionen der Cholesterinkörper liefert sie nicht mehr; gegenüber Brom erweist sie sich als ungesättigt, doch findet die Addition von Brom viel langsamer statt als beim Phytosterin.

Auf Grnnd dieser Versuche bleibt nur die Annahme 2 übrig, daß »Dihydrophytosterin« tatsächlich ein Reduktionsprodukt des Phytosterins darstellt, und daß demgemäß Phytosterin mindestens zwei Doppelbindungen enthalten muß. Auffallend könnte es demgegenüber zunächst erscheinen, daß das Phytosterin glatt nur 1 Mol. Brom addiert; doch ist es nicht ungewöhnlich, daß sich bei mehrfach ungesättigten Verbindungen eine Doppelbindung indifferent gegen Brom verhält.

Zusammenfassend sei schließlich über das Verhalten von Cholesterin und Phytosterin das folgende bemerkt:

Cholesterin wird sowohl beim Kochen mit fertig gebildetem Natriumamylat als auch beim Behandeln mit metallischem Natrium und Amylalkohol in denselben gesättigten Körper (α-Cholestanol, Cyclocholesterin) verwandelt. Es ist demgemäß recht wahrscheinlich, daß dieser kein Reduktionsprodukt, sondern ein Umlagerungsprodukt des Cholesterins darstellt. Wahrscheinlich hat sich die eine im Cholesterin vorhandene Olefinbindung in eine cyclische umgewandelt.

Phytosterin liefert dagegen beim Kochen mit Natriumamylat, sowie beim Behandeln mit metallischem Natrium und Amylalkohol zwei ganz verschiedene Produkte, die beide ungesättigt sind. Das

erste dürfte ein Umlagerungsprodukt, das andere ein Reduktionsprodukt sein; die oben mitgeteilten Tatsachen machen es wahrscheinlich, daß das Phytosterin zum Unterschied vom Cholesterin nicht eine, sondern zwei Doppelbindungen enthält[1]).

526. Frédéric Reverdin: Über den Methylester der *m*-Amino-*p*-dimethylamino-benzoesäure. (Fortsetzung und Berichtigung.)

(Eingegangen am 12. August 1907.)

In einer ersten Mitteilung[2]) über dieses Thema haben Délétra und ich das vermittels Zinn und Salzsäure aus dem Methylester der Nitro-dimethylamino-benzoesäure erhaltene Reduktionsprodukt als das entsprechende Aminoderivat beschrieben. Zugleich haben wir auch einige Derivate desselben angeführt.

Seitdem habe ich mich nun überzeugt, daß bei der so ausgeführten Reduktion die Methylgruppe abgespalten wird und die als Derivate der Methylester bezeichneten Körper in Wirklichkeit nichts anderes als die Derivate der Säure selbst sind.

Ich habe deshalb das Studium dieser Frage wieder aufgenommen und kann hiermit die durch eine falsche Auslegung der Analysenresultate irrtümlich gemachten Angaben über diesen Gegenstand berichtigen. Zu gleicher Zeit habe ich einige neue Derivate dargestellt.

Die erste Beobachtung, die mich auf den Weg der verschiedenen, zu berichtigenden Irrtümer leitete, war die Tatsache, daß sowohl das Chlorhydrat unseres sogenannten Methylesters der Amino-*p*-dimethylaminobenzoesäure wie dasjenige der Säure selbst denselben Schmelzpunkt zeigte. Der Schmelzpunkt eines Gemisches ergab die Identität der beiden Produkte.

Die Aminodimethylaminobenzoesäure ist unabhängig von Steiner (Privatmitteilung) und von O. Baudisch dargestellt worden[3]).

[1]) In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, daß die Hippokoprosterine (die wahrscheinlich bakterielle Reduktionsprodukte der Phytosterine darstellen) mindestens 4 Wasserstoffatome mehr enthalten als Phytosterin, während das Koprosterin, das bei der Darmfäulnis gebildete Reduktionsprodukt des Cholesterins, nur 2 Wasserstoffatome mehr enthält als Cholesterin. (Chem. Zentralbl. **1906**, II, 1242).

[2]) Diese Berichte **39**, 971 [1906].

[3]) Diese Berichte **39**, 4293 [1906] und Inaug.-Dissert., Universität Zürich 1905, S. 76.

Das Chlorhydrat dieser Verbindung schmilzt bei 237° (B.), und die Säure selbst erhält man in glänzenden, farblosen Blättchen vom Schmp. 152° (B.) bei Zusatz von Natriumacetat zur wäßrigen Lösung des Salzes.

Zur besseren Charakterisierung der Säure wollte ich ein Acetylderivat darstellen; ich habe dabei, je nach dem Verfahren, ein oder zwei Derivate erhalten.

Erhitzt man das Chlorhydrat der Säure mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat während 3/4 Stunden auf dem Wasserbade und ebenso lange über freiem Feuer, so bilden sich zwei Acetylderivate. Die Hauptmenge, schwerer löslich, scheidet sich bei Zugabe von Wasser aus und schmilzt, durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt, bei 194°. Das leichter lösliche Produkt erhält man nach Verdampfen der Mutterlaugen. Es schmilzt gereinigt bei 246°—247°. Ausschließlich bildet sich dieses zweite Produkt, wenn die Acetylierung in wäßriger Lösung nach der Methode von Hinsberg[1]) ausgeführt wird.

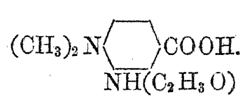
Das Produkt vom Schmp. 194° krystallisiert aus Alkohol in weißen, dicken Lamellen. Es ist ein Diacetylderivat und entspricht der folgenden Formel:



0.1590 g Sbst.: 14.8 ccm N (10°, 729 mm).

$C_{13}H_{16}O_4N_2$. Ber. N 10.60. Gef N 10.63.

Diese Verbindung ist in der Kälte sowohl in Sodalösung wie in verdünnter Natronlauge löslich; sie löst sich in warmem Alkohol und sehr schwer in siedendem Wasser. Ebenso krystallisiert die bei 246—247° schmelzende Substanz aus Alkohol in hübschen, weißglänzenden Blättchen; sie ist ein Monoacetylderivat und entspricht der Formel:



0.1348 g Sbst.: 15.3 ccm N (11°, 729 mm).

$C_{11}H_{14}O_3N_2$. Ber. N 12.61. Gef. N 12.91.

Auch diese Substanz ist kalt in Sodalösung und verdünnter Natronlauge löslich. Sie löst sich in warmem Alkohol und sehr schwer in siedendem Wasser.

Das von Délétra und mir an anderen Orten[2]) beschriebene acetylierte Produkt vom Schmp. 232° war zweifellos unrein und ist aus der Literatur zu streichen.

Die Amino-*p*-dimethylaminobenzoesäure, in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat mit Chlordinitrobenzol (Cl.NO₂.NO₂.1.2.4.)

---

[1]) Diese Berichte **23**, 2962 [1890]. [2]) Diese Berichte **39**, 972 [1906].

erhitzt, liefert ein in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer lösliches Produkt, das, aus Essigsäure umkrystallisiert, gelbbraune kleine Prismen vom Schmelzpunkt gegen 265° gibt. Dieses Derivat muß ein Dinitrophenylester sein, da es kalt in Sodalösung und verdünnter Natronlauge unlöslich ist. Es löst sich in Säuren und läßt sich diazotieren.

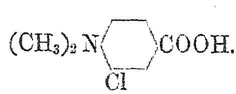
Das Pikrat der Amino-*p*-dimethylaminobenzoesäure endlich erscheint in grünlich-gelben prismatischen Krystallen, ist wenig löslich in Alkohol und schmilzt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zersetzung bei 199—200°.

In der erwähnten Abhandlung haben wir weiter als Methylester der Oxy-*p*-dimethylaminobenzoesäure ein Produkt beschrieben, das wir durch Zersetzung des Diazoderivats vermittels Kupfersulfat nach der Methode der Société Chimique des Usines du Rhône (P. A. S. 19075 vom 29. Januar 1904) aus dem vermeintlichen salzsauren Methylester der Amino-*p*-dimethylaminobenzoesäure erhalten hatten.

Die Bestimmung des Stickstoffs dieses Derivates sowohl wie diejenigen des Bariums in dem Bariumsalz stimmten gut auf die angegebene Formel.

Aber als wir erkannt hatten, daß das, was wir als den Methylester angesehen hatten, in Wirklichkeit nichts anderes als die entsprechende Säure war, hegten wir Zweifel auch gegen dieses Produkt.

Eine vollständige Analyse ergab, daß der fragliche Körper die 3-Chlor-4-dimethylamino-1-benzoesäure war und folgender Formel entspricht:



0.0964 g Sbst.: 0.1900 g CO_2, 0.0454 g H_2O. — 0.1324 g Sbst.: 0.2618 g CO_2, 0.0616 g H_2O. — 0.202 g Sbst.: 12.4 ccm N (13°, 736 mm) (frühere Analyse). — 0.0972 g Sbst.: 6.4 ccm N (22°, 722 mm). — 0.1124 g Sbst.: 0.0782 g AgCl.

$C_9H_{10}O_2NCl$.	Ber.	C 54.27,	H 5.02,	N 7.03,	Cl 17.58.
	Gef.	» 53.75, 53.92,	» 5.23, 5.17,	» 7.02, 7.07,	» 17.02.

Die 3-Chlor-4-dimethylamino-1-benzoesäure krystallisiert aus Essigsäure, Benzol und Alkohol in Blättern oder langen prismatischen Krystallen vom Schmp. 178—179°. Sie ist in Alkalien löslich; mit Ausnahme des schwer lösenden Ligroins ist sie in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Wir möchten hier das früher angeführte Analysenresultat wiederholen, welches das Bariumsalz der Säure gegeben hat.

0.6212 g Sbst.: 0.2702 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{18}O_4N_2Cl_2Ba$. Ber. Ba 25.76. Gef. Ba 25.60.

Die Bildung der gechlorten Säure ist durch den Umstand verschuldet, daß die Diazotierung mit dem Chlorhydrat und in salzsaurer, wenn auch sehr verdünnter Lösung, ausgeführt wurde.

Außerdem habe ich das entsprechende Jodderivat, nämlich die 3-Jod-4-dimethylamino-benzoesäure nach der gewöhnlichen Methode vermittelst Jodkalium aus dem Diazoderivat der Aminodimethylaminobenzoesäure dargestellt. Das mit Natriumacetatlösung ausgefällte und mit schwefliger Säure behandelte Produkt wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol unter Zufügen von Tierkohle gereinigt. In reinem Zustande erscheint es in Form von weißen Nadeln; Schmp. 190—191° unter Zersetzung.

0.1040 g Sbst.: 0.1424 g CO_2, 0.0358 g H_2O. — 0,0812 g Sbst.: 0.1110 g CO_2, 0.0284 g H_2O. — 0.2154 g Sbst.: 0.1734 g AgJ.

$C_9H_{10}O_2NJ$.	Ber.	C 37.13,	H 3.43,	J 43.64.
	Gef.	» 37.34, 37.28,	» 3.82, 3.88,	» 43.30.

Die 3-Jod-4-dimethylamino-1-benzoesäure ist in Sodalösung und verdünnter Natronlauge löslich. Sie ist beinahe unlöslich in Wasser, löslich in der Kälte in Alkohol und Essigsäure, löslich in heißem Benzol und unlöslich in Ligroin. Sie krystallisiert gut aus einer Mischung von 1 Teil Alkohol und 2 Teilen Wasser. Sie gibt ein in Wasser äußerst lösliches Natriumsalz und einen ölförmigen Methylester, den wir nicht krystallisiert erhalten konnten.

Die Feststellung der erwähnten Irrtümer hat mich mit dem Zwecke einer vollständigen Nachprüfung dazu geführt, den wirklichen Methylester der *m*-Amino-*p*-dimethylamino-benzoesäure herzustellen. Ich habe ihn sehr leicht nach zwei Verfahren — nämlich durch Esterifizierung der betreffenden Säure und durch Reduktion des früher beschriebenen Methylesters der 3-Nitro-4-dimethylaminobenzoesäure vermittelst Natriumhydrosulfits — erhalten.

Die Esterifikation wurde nach der gebräuchlichen Methode durch Erhitzen der methylalkoholischen Lösung der Säure mit der theoretischen Menge Schwefelsäure auf dem Wasserbade ausgeführt. Nachdem der Alkohol verjagt war, wurde das alkalisch gemachte Produkt mit Äther ausgezogen. Der Äther hinterläßt nach dem Verdunsten die Base, die aus Wasser, dann aus Ligroin umkrystallisiert, dicke, prismatische Krystalle vom Schmp. 56° darstellt. Das Produkt ist in den meisten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des nur in der Wärme lösenden Ligroins, kalt leicht löslich. Ebenso leicht löslich ist es in warmem, verdünntem Alkohol und Aceton, wie in siedendem Wasser und kalten Mineralsäuren.

Man erhält dasselbe Produkt, wenn man den 3-Nitro-4-dimethylaminobenzoesäuremethylester, in 50-prozentigen Alkohol gelöst, mit der theoretischen Menge Natriumhydrosulfit einige Minuten bis zur Entfärbung kocht. Man filtriert das Reaktionsprodukt, verjagt den Alkohol und zieht, nachdem man alkalisch gemacht hat, mit Äther aus.

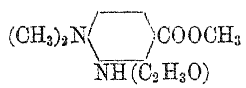
Es bleibt zu erwähnen, daß dieser Ester sehr leicht durch Kochen schon mit verdünnter Salzsäure entmethyliert wird, so daß jede Behandlung des Reduktionsproduktes mit dieser Säure in der Wärme zu vermeiden ist.

Erhitzt man den oben erwähnten Ester mit Essigsäureanhydrid eine Stunde auf dem Wasserbade und einige Minuten zum Sieden, so erhält man das Acetylderivat, das nach Umkrystallisieren in Wasser in hübschen, weißglänzenden Blättchen vom Schmp. 103—104° erscheint.

0.0942 g Sbst.: 10.8 ccm N (23°, 719 mm).

$C_{12}H_{16}O_3N_2$. Ber. N 11.86. Gef. N 12.14.

Die in Frage stehende Verbindung ist demnach ein Monoacetylderivat von der Formel:



Sie ist kalt in Sodalösung und verdünnter Natronlauge unlöslich; in Alkohol, Essigsäure und Benzol kalt leicht löslich. Sie löst sich warm in Wasser, in verdünntem Alkohol und in Essigsäure. In Ligroin ist sie auch warm kaum löslich.

Mischt man eine alkoholische Lösung des Esters mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung, so erhält man das Pikrat in schönen, gelben Prismen, die in warmem Alkohol wenig löslich, in Aceton etwas löslicher sind und schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 187° schmelzen.

Durch Erhitzen auf dem Wasserbade einer alkoholischen Lösung des 3-Amino-4-dimethylaminobenzoesäuremethylesters mit Chlordinitrobenzol in Gegenwart von Natriumacetat konnte ich kein Kondensationsprodukt erhalten. Bei den Bedingungen des Versuches ist dieser Mißerfolg ohne Zweifel der Nachbarschaft der Amino- und Dimethylaminogruppe zuzuschreiben.

Als Recapitulation dieser Abhandlung wären die folgenden, von Délétra und mir in der erwähnten Mitteilung fälschlich beschriebenen Verbindungen in der chemischen Literatur zu streichen:

Chlorhydrat des *m*-Amino-*p*-dimethylamino-benzoesäuremethylesters, Schmp. 228° und das der Base entsprechende Acetylderivat, Schmp. 232°.

Das Kondensationsprodukt des oben erwähnten Esters mit Chlordinitrobenzol vom Schmp. 253—254°.

m-Oxy-*p*-dimethylamino-benzoesäure-methylester, Schmp. 176.5° samt Bariumsalz.

Dagegen wären zuzufügen:

Monoacetylderivat der 3-Amino-4-dimethylamino-1-benzoesäure, Schmp. 246—247°.

Diacetylderivat desselben Körpers, Schmp. 194°. Pikrat, Schmp. 199—200° unter Zersetzung; Dinitrophenylester, Schmp. gegen 265°; 3-Chlor-4-dimethylamino-1-benzoesäure, Schmp.

178—179° und Bariumsalz; das entsprechende 3-Jodderivat, Schmp. 190—191°; 3-Amino-4-dimethylamino-1-benzoesäure-methylester, Schmp. 56°; Monoacetylderivat, Schmp. 103—104° und Pikrat desselben Esters, Schmp. gegen 187°.

Genf, Organisches Laboratorium der Universität, Juli 1907.

---

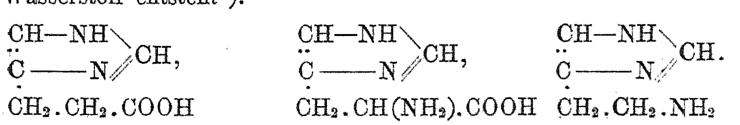
527. A. Windaus und W. Vogt: Synthese des Imidazolyläthylamins.

[Aus der Medizin. Abteilung des Universitätslaboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 3. August 1907.)

Durch den Nachweis, daß sowohl unter den Alkaloiden (Pilocarpin[1]) als auch unter den Kernen der Eiweißkörper (Histidin)[2]) Imidazolderivate vorkommen, hat diese Körperklasse für den Chemiker und für den Physiologen ein neues Interesse gewonnen, und dies um so mehr, als inzwischen ein merkwürdiger Übergang von den Zuckerarten zu Imidazolabkömmlingen aufgefunden worden ist[3]). Wir haben darum auf diesem noch wenig bearbeiteten Gebiete eine synthetische Untersuchung in Angriff genommen, die als Vorarbeit für die künstliche Darstellung von Histidin und Pilocarpin dienen soll.

Als Ausgangsmaterial verwandten wir bei den hier zu beschreibenden Versuchen die Imidazolyl-propionsäure (I), die von Knoop und Windaus aus Glyoxylpropionsäure, Formaldehyd und Ammoniak synthetisiert worden ist, und die sich identisch erwiesen hat mit einer Säure, die aus dem Histidin (II) beim Ersatz der Aminogruppe durch Wasserstoff entsteht[4]).



Imidazolyl-propionsäure (I) — Histidin (II) — Imidazolyl-äthylamin (III)

---

[1]) Pinner, diese Berichte **35**, 2444 [1902]; Jowett, Journ. Chem. Soc. **83**, 438.

[2]) Pauly, Ztschr. für physiol. Chem. **42**, 513; Knoop und Windaus, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**, 144 und **8**, 406; F. Knoop, ebenda **10**, 111.

[3]) A. Windaus und F. Knoop, diese Berichte **38**, 1166 [1905]; Windaus, ebenda **40**, 799 [1907].

[4]) Knoop und Windaus, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**, 144.

Wir haben die Imidazolylpropionsäure in ihren Ester und letzteren nach dem Verfahren von Curtius über Hydrazid, Azid und Urethan in Imidazolyläthylamin (III) übergeführt.

Das Imidazolyl-äthylamin ist eine zweisäurige Base, die schön krystallisierte Salze bildet und die identisch sein muß mit einer Verbindung, die aus dem Histidin durch Abspaltung von Kohlensäure hervorgehen sollte. Durch Benzoylchlorid und Natronlauge wird Imidazolyläthylamin ebenso leicht wie Imidazol selbst aufgespalten[1]) und liefert hierbei das Tribenzoat eines Butentriamins folgender Konstitution:

$$\begin{array}{l} CH.NH.CO.C_6H_5 \\ \ddot{C}.NH.CO.C_6H_5 \\ CH_2.CH_2.NH.CO.C_6H_5. \end{array}$$

Wir haben diese eigenartige Substanz noch nicht genau untersucht.

Wir teilen die bisher erhaltenen Resultate schon jetzt mit, weil wegen der schwierigen Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials die Untersuchung nur langsam fortschreitet und auch von anderer Seite an der Synthese des Histidins gearbeitet wird.

10 g Imidazolylpropionsäure werden mit 150 ccm einer 15-prozentigen alkoholischen Salzsäure 6 Stunden unter Rückfluß gekocht und dann der überschüssige Alkohol im Wasserbad abdestilliert. Der Rückstand, der aus dem salzsauren Salz des Imidazolyl-propionsäureesters besteht, wird unter starker Kühlung mit gesättigter Pottaschelösung versetzt, und der Ester durch mehrmaliges Ausschütteln mit einem Gemisch aus 3 Teilen Äther und 1 Teil 95-prozentigem Alkohol extrahiert. Zur vollständigen Reinigung wird er in das schön krystallisierende oxalsaure Salz übergeführt. Zu diesem Zweck wird die ätherische Lösung (nach dem Trocknen mit entwäs-

---

[1]) Über die Aufspaltung des Imidazolkerns läßt sich bisher das folgende angeben: Imidazol sowie seine in α- oder β-Stellung substituierten Alkylhomologen werden durch Natronlauge und Benzoylchlorid leicht gespalten (Bamberger und Berlé, Ann. d. Chem. **273**, 342; s. auch Heller, diese Berichte **37**, 3112 [1904].

Durch einen in μ-Stellung befindlichen Alkylrest wird die Aufspaltung sehr erschwert (Ann. d. Chem. **273**, 349).

Tertiäre Imidazole werden durch Natronlauge und Benzoylchlorid nicht verändert. (Diese Berichte **35**, 2448 [1902]).

Imidazolderivate, die in der Seitenkette eine Carboxylgruppe tragen, werden, soweit die bisherigen Untersuchungen ein Urteil erlauben, nicht aufgespalten. [Imidazoldicarbonsäure (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**, 406), Imidazolylpropionsäure (S. Fränkel, ebenda **8**, 160), Imidazolylalanin]. Imidazolyläthylamin dagegen wird sehr leicht gespalten.

sertem Natriumsulfat) mit ätherischer Oxalsäurelösung in geringem Überschuß versetzt, das ausgefällte Oxalat nach einigem Stehen abfiltriert und mit Äther ausgewaschen. Es ist leicht löslich in Wasser, weniger löslich in Methylalkohol, sehr schwer löslich in Äthylalkohol, fast unlöslich in Aceton und Äther. Es läßt sich aus Wasser und Aceton oder noch besser aus siedendem Methylalkohol umkrystallisieren. Aus diesem Lösungsmittel fällt es beim Erkalten in Form glänzender, meist rhombischer Blättchen heraus, die bei 158° schmelzen. Die Ausbeute an chemisch reinem Oxalat beträgt 65 % der theoretischen. Die Analyse führt zu der Formel $C_{18}H_{28}O_9N_4$, die aufzulösen ist in $C_2H_2O_4 . 2C_8H_{12}O_2N_2 . H_2O$.

0.2802 g Sbst.: 0.5008 g CO_2, 0.1584 g H_2O. — 0.1579 g Sbst.: 17.4 ccm N (21°, 763 mm).

$C_{18}H_{28}O_9N_4$. Ber. C 48.61, H 6.35, N 12.64.
Gef. » 48.74, » 6.32, » 12.49.

Zur Darstellung des freien Imidazolylpropionsäureesters wurde das Oxalat mit gesättigter Pottaschelösung zersetzt und der Ester mit dem oben erwähnten Alkohol-Äther-Gemisch extrahiert. Beim Abdunsten des Lösungsmittels im Vakuum über Schwefelsäure bleibt der Ester als farbloses Öl zurück, das in Wasser, Alkohol und Äther löslich ist.

Pikrolonat. 0.5 g oxalsaures Salz wurden in Wasser gelöst, mit einer wäßrigen Auflösung von Pikrolonsäure in geringem Überschuß versetzt und das gebildete pikrolonsaure Salz abfiltriert. Es ist leicht löslich in kochendem Äthylalkohol, schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Äther. Zur Reinigung wurde es in wenig heißem Alkohol gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Äther in Form feiner, hellgelber Nadeln wieder ausgefällt. Schmp. 226° unter Zersetzung.

0.1209 g Sbst.: 21.0 ccm N (21°, 762 mm).

$C_{18}H_{20}O_7N_6$. Ber. N 19.48. Gef. N 19.72.

Imidazolylpropionsäurehydrazid. 8 g Imidazolylpropionsäureester wurden mit 6 g einer 50-prozentigen Hydrazinhydratlösung 12 Stunden unter Rückfluß gekocht und das Reaktionsprodukt im Vakuum über Schwefelsäure von überschüssigem Hydrazin befreit. Es hinterbleibt als harter Krystallkuchen, der durch Lösen in 4 Teilen absolutem Alkohol und vorsichtigen Zusatz von Äther umkrystallisiert werden kann. Hierbei fällt es in Form derber Krystallwarzen aus, die fest am Boden des Gefäßes haften. Das Hydrazid ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther und in Petroläther. Beim Erhitzen schmilzt es bei 142°. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, Fehlingsche Lösung beim Erwärmen. Mit alkoholischer Salzsäure bildet es ein in Alkohol schwer lösliches Salz. Die Analyse des freien Hydrazids ergab die folgenden Zahlen:

0.1879 g Sbst.: 0.3198 g CO_2, 0.1131 g H_2O. — 0.1124 g Sbst.: 39.0 ccm N (20°, 763 mm).

$C_6H_{10}ON_4$. Ber. C 46.75, H 6.49, N 36.36.
Gef. » 46.42, » 6.73, » 36.44.

Imidazolyl-äthylamin. Bei der Überführung des Imidazolylpropionsäurehydrazids in Imidazolyläthylamin sind wir zunächst auf Schwierigkeiten gestoßen. Nach dem üblichen Verfahren wird das Hydrazid in wäßriger Lösung mit Natriumnitrit und Salzsäure in das Azid verwandelt, letzteres der wäßrigen Lösung mit Äther entzogen, isoliert und durch Kochen mit absolutem Alkohol in das Urethan verwandelt. Es gelang uns nun auf keine Weise, das gebildete Imidazolylpropionsäureazid, das in Äther wenig löslich zu sein scheint, aus der wäßrigen Lösung zu extrahieren. Wir haben darum unter vollständigem Ausschluß von Wasser gearbeitet und Bereitung sowie Zersetzung des Azids in einer Portion vorgenommen.

3.08 g Hydrazid (2 Mol.) wurden in 15 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit 2.34 g reinem Amylnitrit versetzt und zu der Lösung 0.73 g Salzsäure in absolut-alkoholischer Lösung hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch blieb zunächst einige Stunden in der Kälte stehen und wurde dann zum Sieden erhitzt, wobei eine lebhafte Stickstoffentwicklung eintrat. Nach achtstündigem Kochen wurde die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand, der das entstandene Urethan enthielt, mit konzentrierter Salzsäure aufgenommen und durch mehrstündiges Kochen zum salzsauren Imidazolyläthylamin verseift.

Letzteres hinterbleibt beim Eindampfen der salzsauren Lösung als gelblich gefärbte Krystallmasse. Die Krystalle sind äußerst leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol werden sie leicht vollständig weiß und rein erhalten. Ausbeute ca. 55 % der theoretischen. Sie krystallisieren aus Alkohol in fächerförmig angeordneten Prismen und schmelzen bei 240° unter Zersetzung.

Mit Zinkhydroxyd-Ammoniak und Silberoxyd-Ammoniak gibt das salzsaure Imidazolyläthylamin im Gegensatz zu Imidazol und seinen Homologen keine schwer löslichen Salze; durch Quecksilberchlorid und Kalilauge wird es dagegen ausgefällt; ebenso liefert Phosphorwolframsäure ein in Wasser unlösliches Salz.

Zur Charakterisierung des Imidazolyläthylamins wurden die folgenden Derivate dargestellt:

Chloroplatinat: 0.5 g salzsaures Imidazolyläthylamin wurden in wenig Wasser gelöst und mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Platinchloridchlorwasserstoffsäure in geringem Überschuß versetzt. Durch Zusatz von etwas Alkohol konnte die Abscheidung des Chloroplatinats sehr befördert werden. Zur vollständigen Reinigung wurde es in heißem Wasser gelöst und fiel beim Erkalten in orange gefärbten Prismen aus. Es ist leicht löslich in heißem Wasser, dagegen fast unlöslich in Alkohol. Beim Erhitzen im Schmelz-

punktsröhrchen färbt es sich über 200° allmählich grauschwarz, ohne zu schmelzen.

0.1632 g Sbst.: 0.0610 g Pt.

$(C_5H_9N_3).H_2PtCl_6$. Ber. Pt 37.41. Gef. Pt 37.38.

Pikrat: 1 g salzsaures Amin wurde mit einer kalt gesättigten Lösung von 2.8 g Pikrinsäure in Wasser versetzt. Das in kaltem Wasser recht schwer lösliche Pikrat fiel sofort aus und wurde aus heißem Wasser wiederholt umkrystallisiert. Es bildet tiefgelbe, rhombische Tafeln, die beim raschen Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen bei 239° unter Zersetzung schmelzen.

0.2904 g Sbst.: 57.5 ccm N (23°, 741 mm).

$C_{17}H_{15}O_{14}N_9$. Ber. N 22.19. Gef. N 22.26.

Pikrolonat: Sehr charakteristisch ist das pikrolonsaure Salz. Es wurde ganz in der entsprechenden Weise bereitet wie das Pikrat. Es löst sich in ca. 450 Teilen kochenden Wassers und krystallisiert beim Erkalten in Form gelber, büschelförmig angeordneter Krystallnadeln wieder aus, die bei ca. 266° unter Zersetzung schmelzen.

0.1272 g Sbst.: 27.5 ccm N (22°, 762 mm).

$C_{25}H_{25}O_{10}N_{11}$. Ber. N 24.14. Gef. N 24.42.

Tribenzoyl-butentriamin: 1 g salzsaures Amin wurde mit kleinen Mengen Natronlauge und Benzoylchlorid solange geschüttelt, als noch ein Niederschlag entstand. Dieser schied sich erst als halbweiche Masse ab, erstarrte aber allmählich und konnte dann filtriert und aus 75-prozentigem Alkohol umkrystallisiert werden. Er bildet lange, glänzend weiße Krystallnadeln, die in Alkohol und Aceton leicht löslich, in Wasser und in Äther fast unlöslich sind und bei 191° schmelzen.

0.1828 g Sbst.: 0.4848 g CO_2, 0.0973 g H_2O. — 0.2538 g Sbst.: 22.9 ccm N (20°, 741 mm).

$C_{25}H_{23}O_3N_3$. Ber. C 72.64, H 5.57, N 10.19.
Gef. » 72.33, » 5.95, » 10.25.

528. Gerhard Just: Kinetische Untersuchung der Autoxydation des in Wasser gelösten Ferrobicarbonats.

(Eingegangen am 12. August 1907.)

Unsere Kenntnis der Autoxydationsvorgänge gründet sich wesentlich auf Untersuchungen, bei denen chemisch-analytisch die stöchiometrischen Mengen bestimmt wurden, in denen die einzelnen Stoffe, also der Autoxydator, der Sauerstoff und die Acceptoren, an den einzelnen Stufen des Gesamtverlaufes teilnehmen. Daneben ist aber in wenigen Fällen noch eine zweite Untersuchungsmethode zur Anwendung gekommen; sie besteht in der Verfolgung des zeitlichen Verlaufes der Autoxydationsvorgänge. Diese Methode ist indes nur be-

schränkt anwendbar. Ein Autoxydationsvorgang stellt uns einen Komplex mehrerer, wenigstens zweier auf einander folgender Einzelreaktionen dar. Ist nun die Geschwindigkeit dieser Einzelreaktionen ungefähr von der gleichen Größenordnung, so stellen sich der kinetischen Untersuchung große Schwierigkeiten entgegen; ist hingegen die Geschwindigkeit eines der Teilvorgänge meßbar langsam, die der anderen im Verhältnis dazu äußerst schnell oder äußerst langsam, so gibt die kinetische Untersuchung Aufschluß über die Beteiligung der Stoffe an jenem mit meßbarer Geschwindigkeit verlaufenden Teilvorgang.

Um festzustellen, in welcher Molekülzahl der Sauerstoff bei Autoxydationsreaktionen in Wirkung tritt, benutzte auf Veranlassung van't Hoffs Ewan[1]) die kinetische Untersuchungsweise. Manchot[2]) hingegen bestimmt auf diesem Wege die Anzahl der in die Reaktionsgleichung eingehenden Moleküle des Autoxydators, läßt aber die Frage nach der Art, in der sich der Sauerstoff beteiligt, offen, indem er nur angibt, daß, wenn die bei konstantem Sauerstoffdruck untersuchte Reaktion monomolekular in bezug auf den Autoxydator verläuft, dann die Gesamtreaktion als bimolekular zu betrachten sei.

Eine kinetische Untersuchung eines Autoxydationsvorganges, bei der der Einfluß aller Stoffe, von denen der Reaktionsverlauf abhängt, quantitativ ermittelt wird, liegt demnach noch nicht vor. Die Reaktion, welche im folgenden in derartiger Weise behandelt wurde, ist die Oxydation von in Wasser gelöstem Ferrobicarbonat durch Sauerstoff. Bei dieser Oxydation fällt das Eisen in Form von Ferrihydroxyd aus. Die für die technische Wasserenteisenung grundlegende Reaktion ist bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, von denen nur diejenige von Bunte und Schmidt[3]) erwähnt sei, die bereits Ansätze einer reaktionskinetischen Behandlung enthält. Die Versuche lassen erkennen, daß neben der Konzentration des Eisensalzes und der des Sauerstoffs auch die der Kohlensäure die Geschwindigkeit der Reaktion beeinflußt.

Die von mir benutzte Versuchsanordnung[4]) gestattete es, mit Hilfe einer Prytzschen Rotationspumpe einen kontinuierlichen Gasstrom aus einem Gasometer durch die in einem kleinen Rundkolben befindlichen, im Thermostaten auf 25° erwärmten Ferrobicarbonatlösungen und wieder zurück in den Gasometer zu leiten. Die Lösungen sind hergestellt durch Auflösen von neutralem, durch Fällung

[1]) Ztschr. für phys. Chem. **16**, 330 [1895].
[2]) Ztschr. für anorgan. Chem. **27**, 397 [1901].
[3]) Journ. f. Gasbel. und Wasservers. **1903**, S. 481 u. 503.
[4]) Genaue Beschreibung der Versuchsanordnung und ausführliche Mitteilung der Messungen erfolgt an anderer Stelle.

aus Ferrosulfat- und Natriumcarbonatlösung gewonnenem Ferrocarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser. Luftzutritt muß sorgfältig vermieden werden. Soll die Oxydation bewirkt werden durch einen Gasstrom mit bestimmtem Partialdruck an Sauerstoff und Kohlensäure, so wird vor dem Hauptversuch eine andere Gasmischung, in der der Sauerstoff durch Stickstoff vertreten ist, durch die Lösungen geleitet, um diesen dadurch Gelegenheit zu geben, sich auf den gewünschten Kohlensäurepartialdruck einzustellen. Der Fortgang der Reaktion wird verfolgt durch Titrieren dem Reaktionsgemisch entnommener Proben mit Permanganatlösung.

Versuche.

(Gemeinschaftlich mit Hrn. Terres.)

Bei allen Versuchen bleibt der Partialdruck an Sauerstoff und Kohlensäure konstant, während der Eisengehalt sich ändert; jeder Versuch muß demnach zeigen, in welcher Molekülzahl das Eisen sich an der Reaktion beteiligt. Die reaktionskinetische Berechnung erfolgte stets einmal unter der Annahme, daß der Vorgang hinsichtlich des Eisensalzes von der ersten, das andere Mal, daß er von der zweiten Ordnung sei. Eine Konstante wurde nur bei der ersten Annahme erhalten, während die zweite Zahlen ergab, die regelmäßig anstiegen. Die Reaktion ist also in bezug auf das Eisensalz erster Ordnung (s. Tabelle I); es steht dies im Einklang mit den Ergebnissen Manchots und der Annahme von Bunte und Schmidt.

Tabelle I.

Zeit	ccm $KMnO_4$	K_1	K_2
0	2.07	—	—
7′ 15″	1.95	0.00358	0.00410
15′ 36″	1.84	0.00328	0.00387
23′ 17″	1.74	0.00324	0.00394
34′ 19″	1.62	0.00310	0.00391
43′ 5″	1.51	0.00318	0.00416
51′ 52″	1.41	0.00322	0.00436
61′ 35″	1.29	0.00334	0.00474
73′ 29″	1.18	0.00332	0.00496
83′ 15″	1.15	0.00307	0.00464
95′ 16″	1.03	0.00318	0.00512
107′ 55″	0.91	0.00331	0.00571
120′ 55″	0.86	0.00316	0.00562
135′ 34″	0.75	0.00325	0.00627
153′ 55″	0.66	0.00323	0.00671
199′ 39″	0.47	0.00323	0.00824
227′ 56″	0.39	0.00318	0.00913

Der Gasstrom enthält: 27.4 Volumprozente CO_2; 27.6 Volumprozente O_2.

Tabelle II gibt die Werte von K_1 aus zwei Versuchen, bei denen die Zusammensetzung der Gasströme annähernd dieselbe, ihre Geschwindigkeit aber sehr verschieden war, indem die Pumpe einmal 100, das andere Mal 250 Umdrehungen in der Minute machte. Die mittleren Werte von K_1 in beiden Versuchen sind nahe die gleichen; der geringe Unterschied ist dem nicht ganz gleichen Sauerstoffdruck zuzuschreiben. Damit ist bewiesen, daß tatsächlich die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen dem Sauerstoff in der Lösung und dem Eisensalz und nicht etwa die Geschwindigkeit, mit der der Sauerstoff durch den Gasstrom nachgeliefert wird, bei unseren Versuchen gemessen wurde.

Tabelle II.

Versuch I 100 Touren pro Min. 17.0 % CO_2; 3.0 % O_2 K_1	Versuch II 250 Touren pro Min. 16.9 % CO_2; 3.2 % O_2 K_1
0.000948	0.000948
0.000951	0.000988
0.000872	0.000925
0.000940	0.000914
0.000881	0.000953
0.000894	0.000888
0.000887	0.000910
0.000918	0.000932
0.000895	0.000916
Mittel 0.000910	Mittel 0.000931

Bei einer Reihe weiterer Versuche ist der Partialdruck der Kohlensäure stets annähernd derselbe, während der des Sauerstoffs von Versuch zu Versuch wechselt. Tabelle III gibt den Wert $[O_2]$, d. h. den Sauerstoff ausgedrückt in Volumprozenten, die Mittelwerte von K_1 und ferner die Größen $\frac{K_1}{[O_2]}$ und $\frac{K_1}{\sqrt{[O_2]}}$.

Tabelle III.

$[O_2]$	K_1	$\frac{K_1}{[O_2]}$	$\frac{K_1}{\sqrt{[O_2]}}$
3.9	0.000547	0.000140	0.000277
7.6	0.00109	0.000143	0.000395
14.5	0.00188	0.000130	0.000494
15.2	0.00234	0.000154	0.000600
20.3	0.00331	0.000163	0.000734
25.0	0.00363	0.000145	0.000727
26.2	0.00401	0.000153	0.000783
27.6	0.00326	0.000118	0.000621
29.0	0.00431	0.000149	0.000800

Die Werte von K_1 sind proportional dem Sauerstoffdruck und nicht etwa proportional der Wurzel aus diesem; man ersieht dies aus der Konstanz der Werte $\frac{K_1}{[O_2]}$, während die von $\frac{K_1}{\sqrt{[O_2]}}$ ein starkes Ansteigen erkennen lassen. Die Konstanz des ersteren Ausdrucks wird noch eine weit bessere, wenn man in Rechnung zieht, daß bei den einzelnen Versuchen die Partialdrücke der Kohlensäure nicht völlig die gleichen waren. Es ist jetzt also klargestellt, daß der Sauerstoff nicht als Atom O, sondern als Molekül O_2 in der Lösung mit dem Eisensalz reagiert. Damit ist der Kernpunkt der Vorstellungen über Autoxydation, wie sie von Traube, Engler, Bach, Haber vertreten werden, für den vorliegenden Fall auf kinetischem Wege bestätigt.

Der Einfluß der Kohlensäure äußert sich darin, daß mit Steigerung ihres Partialdruckes eine starke Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit Hand in Hand geht. Ist dabei die Reaktionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional dem Kohlensäurepartialdruck, so müßten bei den verschiedenen Versuchen die Größen $K_1.[CO_2]$ konstant sein, falls der Sauerstoffdruck immer derselbe ist, andernfalls die Größen $\frac{K_1.[CO_2]}{[O_2]}$. Tabelle IV enthält diese letzten Werte für eine Reihe von Versuchen und außerdem die Werte $\frac{K_1[CO_2]^2}{[O_2]}$. Die ersteren fallen stark, die letzteren dagegen bleiben konstant; dies bedeutet aber, daß die Reaktionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional dem Quadrat der Kohlensäurekonzentration ist.

Tabelle IV.

$[CO_2]$	$[O_2]$	K_1	$\frac{K_1.[CO_2]}{[O_2]}$	$\frac{K_1[CO_2]^2}{[O_2]}$
12.0	9.0	0.00524	0.00699	0.0838
17.0	3.0	0.000910	0.00516	0.0877
23.0	20.3	0.00331	0.00375	0.0863
24.0	15.2	0.00234	0.00370	0.0887
25.0	3.9	0.000547	0.00351	0.0877
26.0	14.5	0.00188	0.00337	0.0876
27.4	27.6	0.00326	0.00324	0.0887
45.2	19.8	0.000861	0.00196	0.0888
62.6	20.6	0.000432	0.00131	0.0822

Die Geschwindigkeit der Autoxydation des in Wasser gelösten Ferrobicarbonats ist also proportional der ersten Potenz der Konzentration des Eisensalzes und der ersten Potenz des Sauerstoffdruckes

und umgekehrt proportional der zweiten Potenz des Kohlensäuredruckes. Also:

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{C_{Eisensalz}\, C_{O_2}}{(C_{CO_2})^2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1).$$

Für die Konstruktion der Reaktionsgleichung aus diesem reaktionskinetischen Ergebnis ist zu beachten, daß die an einem irreversiblen Vorgang, wie er hier gegeben ist, teilnehmenden Stoffe ausschließlich im Zähler der kinetischen Gleichung auftreten. Im Nenner erscheinen Stoffe nur dann, wenn zwischen den wirklich beteiligten und den von uns angewandten Stoffen Gleichgewichtsbeziehungen bestehen. Solche sind hier dadurch gegeben, daß die am Vorgang wirklich teilnehmende Eisenverbindung nicht das in unserer Gleichung auftretende Ferrobicarbonat, sondern ein Spaltstück desselben ist. Ziehen wir die Gleichgewichte

$$\left.\begin{aligned} CO_2 + H_2O &= \overset{+}{H} + HC\overset{-}{O}_3 \\ H_2O &= \overset{+}{H} + O\overset{-}{H} \\ Fe(HCO_3)_2 &= FeHC\overset{+}{O}_3 + HC\overset{-}{O}_3 \\ FeHC\overset{+}{O}_3 &= \overset{++}{Fe} + HC\overset{-}{O}_3 \end{aligned}\right\} \quad . \; . \; . \; . \quad (2)$$

heran und führen wir mit ihrer Hilfe Fe-Ionen und OH-Ionen in den kinetischen Ausdruck ein, so erhalten wir durch leichte Umformungen

$$\frac{dx}{dt} = K'\, C_{Fe^{++}} \,.\, C_{O_2} \,.\, C^2_{OH^-} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3).$$

Dieser Ausdruck aber entspricht einem elektrochemisch gekoppelten Vorgange, welcher sich aus den Teilvorgängen

$$\begin{array}{l} \overset{++}{Fe} + 3\,O\overset{-}{H} + \oplus \rightleftharpoons Fe(OH)_3 \\ O_2 + \quad \overset{+}{H} + \ominus \rightleftharpoons O_2H \qquad . \quad (4) \\ \hline \overset{++}{Fe} + O_2 + 2\,O\overset{-}{H} + H_2O \rightleftharpoons O_2H + Fe(OH)_3 \end{array}$$

zusammensetzt.

O_2H ist die Verbindungsform des Sauerstoffs, welche **Bredig** und **Calvert** im H_2O_2 dargetan haben, indem sie das Ion $\overset{-}{O}_2$ mit einer Ladung nachwiesen.

Benutzen wir zur Umformung von (1) statt der Gleichungen (2) das hydrolytische Gleichgewicht

$$Fe(HCO_3)_2 \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2\,CO_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (5),$$

so ergibt sich derselbe reaktionskinetische Ausdruck (3), der auch in diesem Falle in elektrochemisch gekoppelte Teilvorgänge

$$\begin{array}{l} Fe(OH)_2 + O\overset{-}{H} + \oplus \rightleftharpoons Fe(OH)_3 \\ O_2 + \quad \overset{+}{H} + \ominus \rightleftharpoons O_2H \qquad . \; . \quad (6) \\ \hline Fe(OH_2) + O_2 + H_2O \rightleftharpoons O_2H + Fe(OH)_3 \end{array}$$

zerlegbar ist. In beiden Fällen, deren Unterschied nur formal ist, befinden wir uns auf dem Boden der Auffassung von Haber, der sich den Autoxydationsvorgang in einem Primärelement ablaufend denkt. Im zweiten Falle (5) und (6) kann man aber auch statt der elektrochemischen Koppelung eine stoffliche durch ein Superoxyd annehmen, welches aus einem $Fe(OH)_2$ und einem O_2 intermediär entsteht. Ein solches Superoxyd dürfte aber nicht die von Manchot vermutete Formel FeO_2, sondern nur die Formel $FeO_2(OH)_2$ oder kürzer FeO_3 besitzen. Die Kinetik erlaubt nicht, diese Alternative zu entscheiden.

Bei den Umformungen ist von der Voraussetzung Gebrauch gemacht, daß das gesamte Ferrobicarbonat seinem undissoziiert vorhandenen Anteile proportional, seine elektrolytische Dissoziation also bei den Konzentrationsänderungen gleichbleibend sei. Zu diesem Zwecke angestellte Leitfähigkeitsmessungen ergaben, daß die äquivalente Leitfähigkeit der Ferrobicarbonatlösungen in dem kinetisch untersuchten Konzentrationsintervall sich nicht beträchtlich ändert.

Das kinetische Ergebnis läßt sich dahin zusammenfassen, daß auf 1 Äquivalent Ferrosalz 1 Mol. Sauerstoff in erster Reaktionsphase zum Umsatz gebracht und mithin drei Äquivalente Sauerstoff aktiviert werden.

Vorliegende Arbeit wurde im Winter 1906/07 und im Sommer 1907 im Institut für physikalische Chemie des Prof. Haber ausgeführt. Für die so lebhafte Anregung und die dauernden Ratschläge bin ich demselben zu herzlichem Dank verpflichtet.

Karlsruhe i/B., Juli 1907.

---

529. R. Stoermer und D. Johannsen: Über Thiopyrazolone.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August 1907.)

Die Mitteilung von J. Tafel und P. Lawaczek[1]) über die Darstellung von Thiopyrrolidon gibt uns Veranlassung, über die analoge Gewinnung von Thiopyrazolonen zu berichten, die seit einiger Zeit hier untersucht wird. Gelegentlich der Arbeit über die Reduktion von Pyrazolonen zu Pyrazolen durch Phosphortribromid[2]) war auch das Verhalten des 1-Phenyl-3.4.4-trimethyl-pyrazolons gegen dieses Rea-

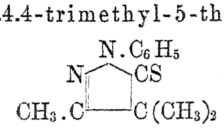
---

[1]) Diese Berichte **40**, 2842 [1907].

[2]) R. Stoermer und O. Martinsen, Ann. d. Chem. **352**, 322 [1907].

genz geprüft worden, wonach 1-Phenyl-3.4.5-trimethyl-pyrazol entstehen sollte. Da diese Reaktion aber anscheinend nicht das gewünschte Resultat gab, so haben wir die Versuche unter Anwendung von Phosphorpentasulfid, das als Reduktionsmittel bei den Pyrazolonen ja seit langer Zeit benutzt wird, wieder aufgenommen und haben bei genügend hoher Temperatur wohl ein Pyrazol bekommen, daneben aber, und besonders reichlich bei niedrigerer Temperatur, das 1-Phenyl-3.4.4-trimethyl-5-thiopyrazolon. Wir haben darauf naturgemäß diese Versuche auch auf andere Pyrazolone übertragen und gefunden, daß diese anscheinend als Zwischenprodukte bei der Reduktion entstehenden Thiokörper in der Tat sich, wenn auch, wie es scheint, nicht immer gleich leicht, auf diesem Wege gewinnen lassen, besonders dann, wenn man das Pentasulfid nicht auf das reine Pyrazolon, sondern auf eine verdünnte Lösung davon einwirken läßt. Auch wir haben zufällig Xylol als am meisten geeignetes Verdünnungsmittel befunden. Bemerkenswert scheint uns, daß einige dieser Verbindungen, deren ersten Repräsentanten Michaelis und Pander[1]) aus dem Chlorbenzoylat des Thiopyrins und nachfolgende Verseifung des entstandenen Phenylmethyl-benzoylthiopyrazolons erhalten und genau untersucht haben, gelb gefärbt sind, besonders dann, wenn in der 4-Stellung die Wasserstoffatome durch gewisse Radikale ersetzt sind, doch kann Genaueres darüber erst mitgeteilt werden, wenn eine größere Zahl von Beobachtungen vorliegt.

1-Phenyl-3.4.4-trimethyl-5-thiopyrazolon,



Erhitzt man das aus Dimethylacetessigester und Phenylhydrazin leicht erhältliche Pyrazolon mit Phosphorpentasulfid (der Hälfte bis der gleichen Gewichtsmenge vom angewandten Pyrazolon) einige Zeit im Ölbade ohne Verdünnungsmittel auf 140°, zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser und treibt mit Wasserdämpfen über, so erhält man ein Öl, das bald zu Krystallen erstarrt. Diese, aus Alkohol vielmals umkrystallisiert, bilden prachtvolle, lange, gelbe Prismen vom Schmp. 45—46°. Im Vakuum destilliert der Körper unter 12 mm Druck bei 187—190°. Er ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, ferner nur in starken Säuren.

[1]) Vergl. Inaug.-Dissert. von Rob. Pander, Rostock 1906: Über das 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon.

0.2250 g Sbst.: 0.5390 g CO_2, 0.1320 g H_2O. — 0.1310 g Sbst.: 14.5 ccm N (13°, 754 mm). — 0.1870 g Sbst.: 0.2030 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{14}N_2S$. Ber. C 66.06, H 6.4, N 12.84, S 14.68.
Gef. » 65.35, » 6.6, » 12.91, » 14.80.

Bei der Einwirkung von Jodmethyl konnte bisher nur ein Dijodmethylat erhalten werden vom Schmp. 210—215°, woraus durch Chlorsilber ein Chlormethylat entsteht, dessen Platindoppelsalz bei 235—237° schmilzt.

1-Phenyl-3-methyl-4.4-diäthyl-5-thiopyrazolon.

Dieser Thiokörper wurde am besten aus dem entsprechenden Pyrazolon in Xylollösung bei 115° erhalten, indem das Pentasulfid fein gepulvert hinzugefügt und die Flüssigkeit eine halbe Stunde auf der genannten Temperatur erhalten wurde. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man schöne, breite, gelbe Prismen vom Schmp. 80°.

0.2310 g Sbst.: 0.218 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{18}N_2S$. Ber. S 13.00. Gef. S 12.9.

1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon.

Man erwärmt eine etwa 10-prozentige Lösung von Phenylmethylpyrazolon in Xylol auf 125°, fügt die Hälfte des Gewichts vom angewandten Pyrazolon an Pentasulfid fein zerrieben hinzu und erhält das Gemisch unter ständigem Umrühren eine halbe Stunde auf dieser Temperatur. Danach wird das Xylol abdestilliert und der Rückstand mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, wobei das Thiopyrazolon in schönen, weißen, kochsalzähnlichen Krystallen herauskommt, dessen Schmp. 109° genau mit dem von Michaelis und Pander gefundenen übereinstimmt. Die Ausbeuten betragen einstweilen 40—50 % der Theorie.

0.1940 g Sbst.: 0.2420 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{10}N_2S$. Ber. S 16.84. Gef. S 17.1.

Die Eigenschaften des Thiokörpers stimmen durchaus mit den von Pander beobachteten überein; er löst sich in Säuren wie in Alkalien und verhält sich seinen Reaktionen nach meist wie ein Thiophenol.

Die Untersuchung weiterer Thiopyrazolone ist im Gange, doch scheinen sich nicht alle Körper dieser Gruppe gleich leicht zu bilden.

Rostock, im August 1907.

530. Emil Fischer: Synthese von Polypeptiden. XXI[1]. Derivate des Tyrosins und der Glutaminsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. August 1907.)

Bei der partiellen Hydrolyse des Seidenfibroins entstehen neben Glycyl-alanin und Glycyl-tyrosin (bezw. Tyrosyl-glycin) kompliziertere Derivate des Tyrosins, auf die ich zuerst gemeinschaftlich mit P. Bergell[2] kurz hingewiesen, und die ich neuerdings gemeinschaftlich mit E. Abderhalden[3] genauer untersucht habe. Um Anhaltspunkte für die Beurteilung und experimentelle Behandlung dieser Stoffe zu gewinnen, erschien das Studium der höheren Polypeptide des Tyrosins notwendig. Ich habe deshalb ein dahin gehöriges Tripeptid und Pentapeptid untersucht. Das erste ist

d-Alanyl-glycyl-*l*-tyrosin,
$CH_3.CH(NH_2)CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_2.C_6H_4.OH)COOH$.

Es entsteht durch Kupplung der *d*-α-Brompropionsäure mit Glycyl-*l*-tyrosin und nachfolgende Amidierung.

Das zweite ist

l-Leucyl-triglycyl-*l*-tyrosin,
$C_4H_9.CH(NH_2)CO.(NHCH_2CO)_3.NHCH(CH_2.C_6H_4.OH)COOH$.

Es wurde erhalten durch Amidierung des *d*-α-Bromisocapronyl-triglycyl-*l*-tyrosins, welches durch Kupplung von *d*-α-Bromisocapronyl-triglycylchlorid mit *l*-Tyrosin leicht zu bereiten ist.

Diese beiden Polypeptide sind dem früher beschriebenen Glycyl-tyrosin recht ähnlich. Sie unterscheiden sich aber davon durch die Fällbarkeit mit Ammoniumsulfat aus wäßriger Lösung. Bei dem Pentapeptid tritt diese Fällung auch in verdünnter Lösung ein, beim Tripeptid findet sie nur in sehr konzentrierter und ganz kalter Lösung statt. Sie gleichen darin den Albumosen, für welche die Abscheidung durch Ammoniumsulfat, Kochsalz und dergl. als charakteristisch angesehen wird. Dieselbe Eigenschaft haben E. Abderhalden und

---

[1] Vergl. Nr. XX, diese Berichte **40**, 2737 [1907] und Nr. XIX, Ann. d. Chem. **354**, 1.

[2] Chem.-Ztg. **1902**, 939.

[3] Bildung von Polypeptiden bei der Hydrolyse der Proteine, Sitzungsberichte der Berliner Akademie der Wissenschaften **1907**, 574, vergl. auch die hergehende Abhandlung (S. 3544) mit gleichem Titel, wo auf die Bedeutung dieser Beobachtung für die Beurteilung der Albumosen hingewiesen ist.

ich[1]) bei einem Produkt beobachtet, das durch Abbau von Seidenfibroin gewonnen wird, und das wir für ein Tetrapeptid aus 2 Mol. Glykokoll, 1 Mol. *d*-Alanin und 1 Mol. *l*-Tyrosin halten.

Da die Glutaminsäure in vielen Proteinen in erheblicher Menge enthalten ist, so war es schon lange mein Wunsch, ihre Polypeptide kennen zu lernen. Die Untersuchung ist leider durch verschiedene Umstände, insbesondere durch die geringe Krystallisationsfähigkeit der meisten Glutaminsäurederivate verzögert worden. Ich bin aber jetzt in der Lage, nach Versuchen des Hrn. Theodor Johnson[2]) ein schön krystallisierendes Dipeptid, die

l-Leucyl-*d*-glutaminsäure,

beschreiben zu können, welche auf die gewöhnliche Art aus der *d*-*α*-Bromisocapronyl-*d*-glutaminsäure gewonnen wurde. Ihr Studium hat zu einer neuen allgemeinen Methode für die Abscheidung von Polypeptiden der Glutaminsäure durch Fällung mit Silberlösung geführt.

Über die nahe verwandte Glycyl-glutaminsäure und einige kompliziertere Glieder der Reihe werde ich demnächst gemeinschaftlich mit Hrn. Walter Kropp berichten.

Amide von Derivaten der Polypeptide sind schon verschiedene bekannt, z. B. Carbäthoxyl-glycyl-glycinamid[3]), $C_2H_5.CO_2.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NH_2$, oder Carbonyl-diglycyl-glycinamid, $CO:(NHCH_2CO.NHCH_2CO.NH_2)_2$. Um auch die einfachen Formen kennen zu lernen, habe ich aus Triglycyl-glycin-methylester durch Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak das

Triglycyl-glycin-amid, $NH_2CH_2CO.(NHCH_2CO)_2.NHCH_2CO.NH_2$, dargestellt.

Die weit aufsteigende Reihe der künstlichen Polypeptide, deren Zusammensetzung und Struktur aus der Synthese gefolgert werden kann, scheint mir eine gute Gelegenheit zu bieten, die Brauchbarkeit der *modernen* Molekulargewichtsbestimmungen für kompliziertere Systeme zu prüfen. Ich habe den Anfang mit einigen Di-, Tri-, Tetrapeptiden und einem Hexapeptid gemacht, die bei der Gefrierpunktsmethode leidlich stimmende Werte für das aus chemischen Gründen abgeleitete Molekulargewicht gaben.

---

[1]) loc. cit.
[2]) Vergl. seine Inauguraldissertation, Berlin 1906.
[3]) E. Fischer, diese Berichte **35**, 1095 [1902].

d-Brompropionyl-glycyl-*l*-tyrosin,
$CH_3.CHBr.CO.NHCH_2CO.NH.CH(CH_2.C_6H_4.OH).COOH$.

Zu einer stark gekühlten Lösung von 5 g reinem, krystallisiertem Glycyl-*l*-tyrosin (1 Mol.) in 26 ccm *n*-Natronlauge (1.25 Mol.) werden abwechselnd und allmählich 3.6 g *d*-Brompropionylchlorid (1 Mol.) und 26 ccm *n*-Natronlauge (1.25 Mol.) hinzugegeben. Die Umsetzung erfolgt sehr schnell. Beim Ansäuern mit 15 ccm $^5/_1$-*n*. Salzsäure fällt eine gelblichgraue, schmierige Masse aus, welche die Millonsche Reaktion gibt und nicht näher untersucht wurde. Die filtrierte Lösung wird nun häufig (10—15 Mal) ausgeäthert, bis eine Probe des Auszugs mit Petroläther keine Fällung mehr gibt. Verdampft man nun den zuvor durch Natriumsulfat getrockneten ätherischen Extrakt zum größeren Teil, so scheidet sich ein gelbes Öl aus. Nach Abgießen der Mutterlauge wird dieses in wenig Essigäther gelöst und mit Petroläther wieder gefällt. Beim längeren Stehen und häufigen Reiben verwandelt es sich allmählich in sehr feine Nädelchen. Ist man schon im Besitz von Krystallen, so empfiehlt es sich, zu impfen. Die Ausbeute an krystallisiertem Produkt betrug durchschnittlich nur 3.2 g oder 40% der Theorie.

Zur Reinigung wurde in der 10-fachen Menge warmem Essigäther gelöst und mit Petroläther wieder abgeschieden, wobei ebenfalls die Krystallisation nur langsam erfolgte.

Zur Analyse wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Bei 100° nahm das Präparat dann nicht mehr an Gewicht ab.

0.1277 g Sbst.: 0.2116 g CO_2, 0.0498 g H_2O. — 0.1823 g Sbst.: 10.32 ccm $^1/_{10}$-*n*. Schwefelsäure (Kjeldahl). — 0.1596 g Sbst.: 0.0814 g AgBr.

$C_{14}H_{17}O_5N_2Br$ (373.1). Ber. C 45.03, H 4.59, N 7.51, Br 21.43.
Gef. » 45.19, » 4.36, » 7.93, » 21.70.

Die Substanz schmilzt bei 155° (korr. 157°). Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigäther, warmem Wasser, schwer löslich in Äther und Petroläther. Aus Wasser krystallisiert sie in häufig zu Drusen verwachsenen lanzettförmigen Blättchen.

Zur optischen Bestimmung diente eine Lösung in Wasser.

0.3035 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 6.7994 g. d = 1.015. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 2.24° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = + 49.4^\circ$ ($\pm$ 0.4°).

0.2945 g Sbst., Gesamtgewicht der Lösung 7.1229 g. $d^{20} = 1.014$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 2.12° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = + 50.6^\circ$ ($\pm$ 0.5°).

Man sieht, daß die Werte um 1.2° verschieden sind, und ich will bei dieser Gelegenheit nochmals betonen, daß die Gewähr für die Richtigkeit solcher Zahlen nicht sehr groß ist, wenn es sich wie hier um Präparate handelt, die ziemlich schwer krystallisieren, und bei

denen eine fortgesetzte Reinigung durch häufig wiederholte Krystallisation schon aus Mangel an Material ausgeschlossen ist. Denn selbst, wenn man optisch ganz reine Ausgangsmaterialien benutzt, ist bei der Kupplung Gelegenheit zu einer teilweisen Racemisierung gegeben, und die Entfernung der dadurch entstehenden optischen Isomeren ist in manchen Fällen sehr schwierig.

d-Alanyl-glycyl-*l*-tyrosin.

2 g *d*-Brompropionylglycyl-*l*-tyrosin wurden in 10 ccm 25-prozentigem Ammoniak gelöst und 3½ Tage bei 25° aufbewahrt. Die Abspaltung des Broms war dann fast vollständig. Nach dem Verdampfen des Ammoniaks unter 10—15 mm Druck wurde der gelbe, sirupöse Rückstand mit Wasser aufgenommen und das Bromammonium in der üblichen Weise durch Baryumhydroxyd und Silbersulfat entfernt. Als die wäßrige Lösung unter geringem Druck stark konzentriert war, fiel auf Zusatz von Alkohol das Tripeptid in weißen, amorphen Flocken aus. Seine Menge betrug 0.85 g. Aus der Mutterlauge wurden durch Eindampfen noch weitere 0.55 g erhalten, so daß die Ausbeute auf 1.4 g oder 85 % der Theorie stieg.

Zur Reinigung wurde das Rohprodukt mit etwa 400 Teilen Alkohol ausgekocht und die filtrierte Lösung im Vakuum auf etwa 50 ccm konzentriert. Dabei fiel das Tripeptid als amorphes, ziemlich körniges Pulver aus.

Zur Analyse wurde es im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 105° getrocknet.

0.1160 g Sbst.: 0.2304 g CO_2, 0.0673 g H_2O. — 0.1839 g Sbst. (Kjeldahl): 17.39 ccm $^1/_{10}$-*n*. H_2SO_4.

$C_{14}H_{19}O_5N_3$ (309.2). Ber. C 54.34, H 6.19, N 13.59.
Gef. » 54.17, » 6.49, » 13.25.

Zur optischen Bestimmung diente eine Lösung in Wasser.

0.1455 g Sbst., Gesamtgewicht der Lösung 3.6251 g. $d^{20} = 1.01$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1.62° (± 0.02°) nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = +40.0°$ (± 0.5°).

0.2295 g Sbst., Gesamtgewicht der Lösung 5.0034 g. $d^{20} = 1.01$. Drehung im 1-dcm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1.94° (± 0.02°) nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = +41.9°$ (± 0.4°).

Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt. Sie schäumt von etwa 140° ab stark auf und wird von etwa 180° ab gelb und allmählich braun. In Wasser ist sie spielend leicht löslich. Sie gibt die Millonsche und auch die Biuret-Reaktion.

Aus sehr konzentrierter, wäßriger Lösung wird sie bei gewöhnlicher Temperatur durch einen Überschuß einer gesättigten Ammoniumsulfatlösung ölig gefällt. Kühlt man in Eiswasser und schüttelt um, so ballt sich das Öl zu einer zähen, amorphen Masse zusammen. In konzentrierter Lösung gibt das Dipeptid auch mit Tannin eine

ölige Fällung, die sich im Überschuß wieder löst. Beide Fällungen finden aber lange nicht so leicht statt, als bei dem Leucyltriglycyl-tyrosin.

d-*α*-Bromisocapronyl-triglycyl-*l*-tyrosin, $C_4H_9.CHBrCO.(NHCH_2CO)_3.NHCH(CH_2.C_6H_4.OH)COOH$.

Zu einer stark gekühlten Lösung von 1.75 g *l*-Tyrosin (1.25 Mol.) in 19.2 ccm *n*-Natronlauge (2 Mol., berechnet auf Tyrosin) wurden abwechselnd und allmählich 3 g *d*-Bromisocapronyl-diglycyl-glycylchlorid (1 Mol.) und 9.6 ccm *n*-Natronlauge (1.25 Mol.) zugesetzt. Bei kräftigem Schütteln unter Zugabe von Glasperlen war das Chlorid in etwa $^3/_4$ Stunden umgesetzt. Die Lösung schäumte während der Operation sehr stark. Beim Ansäuern mit 10 ccm $^5/_1$-*n*. Salzsäure fiel der größte Teil des Reaktionsproduktes als hellgraue, zähe Masse aus. Sie wurde aus der Lösung entfernt und mit wenig Wasser verrieben. Nach 12 Stunden war sie fest geworden. Die Menge betrug 1.25 g. Aus der ersten Mutterlauge krystallisierten beim längeren Stehen noch 0.12 g reinen Bromkörpers aus. Als das Filtrat mit 21 ccm *n*-Natronlauge neutralisiert wurde, schied sich das unverbrauchte Tyrosin ab. Es wurde nach 2-stündigem Stehen abfiltriert, und aus der Mutterlauge schieden sich nach 12 Stunden abermals 0.18 g Bromkörper aus.

Die Gesamtausbeute betrug also 1.55 g.

Zur Reinigung wurde aus der 18-fachen Menge heißem Wasser umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf.

Die frisch umkrystallisierte, nur lufttrockne Substanz wird von 100° ab weich und schmilzt gegen 115° unter Schäumen. Die bei 78° im Vakuum über Phosphorpentoxyd vom Krystallwasser befreite Substanz sintert von 100° ab sehr stark, wird allmählich dunkelgelb bis braun und ist gegen 220° ohne Gasentwicklung geschmolzen.

Zur Analyse wurde bei 78° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1240 g Sbst.: 0.2154 g CO_2, 0.0651 g H_2O. — 0.1455 g Sbst.: 13.5 ccm N (18°, 762 mm). — 0.1541 g Sbst.: 0.0545 g AgBr.

$C_{21}H_{29}O_7N_4Br$ (529.2). Ber. C 47.62, H 5.52, N 10.59, Br 15.11.
Gef. » 47.38, » 5.87, » 10.77, » 15.05.

Aus Wasser krystallisiert der Körper in undeutlich ausgebildeten Nadeln, aus Alkohol aber recht schön in feinen, zu Büscheln verwachsenen Nädelchen.

In heißem Wasser und Alkohol, sowie in Aceton ist er leicht löslich, auch in warmem Essigäther, schwerer in kaltem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther. Zur optischen Bestimmung diente die wäßrige Lösung.

0.1026 g Sbst., Gesamtgewicht der Lösung 8.4350 g. $d^{20} = 1.002$. Drehung im 2-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0.70° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = +28.7°$ (± 0.8°).

0.1037 g Sbst., Gesamtgewicht der Lösung 8.9543 g. $d^{20} = 1.002$. Drehung im 2-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0.66° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = + 28.4°$ (± 0.8°).

l-Leucyl-triglycyl-*l*-tyrosin.

Als eine Lösung von 2 g Bromkörper in 10 ccm 25-prozentigem Ammoniak 3½ Tage bei 25° stehen blieb, war alles Brom abgespalten. Nun wurde das Ammoniak im Vakuum verdampft und der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen. Dabei blieben 0.1 g eines krystallinischen Körpers zurück, der alle Eigenschaften des Glycyl-tyrosinanhydrids zeigte. Seine Bildung erinnert an die Entstehung von Glycinanhydrid bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chloracetyl-diglycyl-glycin[1]). Nachdem aus dem Filtrat das Bromammonium in der üblichen Weise durch Baryt und Silbersulfat quantitativ entfernt war, wurde die Lösung im Vakuum zur Trockne verdampft und der Rückstand mit ca. 10 ccm Wasser aufgenommen, wobei wiederum etwas Anhydrid (0.03 g) zurückblieb. Aus dem auf ca. 5 ccm konzentrierten Filtrat fiel auf Zusatz von absolutem Alkohol das Pentapeptid als schwach graue, amorphe Masse, die abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen wurde. Die Ausbeute betrug 0.7 g. Zur Analyse war das Präparat nochmals aus konzentrierter wäßriger Lösung mit Alkohol gefällt und bei 105° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet worden.

Die erste Mutterlauge wurde unter geringem Druck verdampft. Beim Aufnehmen des Rückstandes mit wenig Wasser blieb ein kleiner Teil zurück, und die Lösung war etwas gefärbt. Sie wurde deshalb mit Tierkohle gekocht, dann konzentriert und wiederum mit Alkohol gefällt. So wurden noch 0.3 g rein weißes Produkt erhalten. Im ganzen betrug die Ausbeute also 1.0 g oder 57 % der Theorie.

0.1417 g Sbst.: 0.2798 g CO_2, 0.0901 g H_2O. — 0.1868 g Sbst.: 25.1 ccm N (22°, 758 mm).

$C_{21}H_{31}O_7N_5$ (465.3). Ber. C 54.16, H 6.71, N 15.06.
Gef. » 53.85, » 7.11, » 15.26.

Das Pentapeptid ist in Wasser sehr leicht löslich und wird daraus durch Alkohol in farblosen, amorphen Flocken gefällt. Leider ist es bisher nicht gelungen, es krystallisiert zu erhalten. Dasselbe gilt für seine Salze. Die bei 105° getrocknete Substanz beginnt gegen 160° zu schäumen, wird gegen 180° gelb und zersetzt sich bei höherer Temperatur immer mehr.

Die wäßrige Lösung dreht ziemlich stark nach rechts, aber das Drehungsvermögen war bei verschiedenen Präparaten keineswegs gleich, wie die folgenden beiden Bestimmungen zeigen.

0.2556 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 5.1929 g. $d^{20} = 1.01$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1.56° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = + 31.4°$ (± 0.4°).

[1]) Diese Berichte **37**, 2503 [1904].

0.0998 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 2.0765 g. $d^{20} = 1.01$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1.77° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = +36.5°$ (± 0.4°).

Das Pentapeptid schmeckt ziemlich stark bitter, reagiert sauer und gibt stark die Biuretfärbung und Millons Reaktion. Das Nitrat bildet eine amorphe Masse, die sich sowohl in Wasser wie in Alkohol leicht löst und aus letzterem durch Äther amorph gefällt wird. Pikrat und Pikrolonat sind in Wasser schwer löslich und bilden zähe Öle. Das tiefblaue Kupfersalz ist in Wasser leicht, in Alkohol aber äußerst schwer löslich. Charakteristisch ist das Verhalten des Pentapeptids gegen Salzlösungen. So wird es aus Wasser durch eine gesättigte Ammoniumsulfatlösung leicht niedergeschlagen. Bei niederer Temperatur fällt es in dicken, amorphen Flocken und bei gelinder Wärme als zähe, klebrige Masse aus. Die mit Essig- oder Salpetersäure versetzte, nicht zu verdünnte wäßrige Lösung wird auch durch eine gesättigte Kochsalzlösung gefällt. Ferner gibt Tannin in der wäßrigen Lösung des Pentapeptids sofort eine dicke Fällung. Endlich wird es wie so viele andere künstliche Polypeptide aus schwefelsaurer Lösung durch Phosphorwolframsäure gefällt. Mehrere der zuvor erwähnten Reaktionen werden als charakteristisch für die Albumosen angesehen. Man kann deshalb das vorliegende Pentapeptid in diese Klasse einreihen, und es ist vielleicht kein Zufall, daß der größere Teil der bisher beschriebenen Albumosen Millons Reaktion geben, mithin Tyrosin enthält[1]). Ich will damit aber keineswegs sagen, daß nicht auch andere ziemlich einfache Polypeptide ähnliche Eigenschaften haben können. Im Gegenteil, ich kann schon jetzt mitteilen, daß das Di-*l*-leucyl-cystin, welches ich gemeinschaftlich mit Dr. O. Gerngroß untersucht habe, auch durch Ammoniumsulfat aus der wäßrigen Lösung leicht gefällt wird, und weitere Beispiele dieser Art werden sich gewiß noch manche finden lassen.

d-α-Bromisocapronyl-*d*-glutaminsäure.

Da die aktive Bromisocapronsäure sehr viel schwerer zugänglich ist, als die Glutaminsäure, so empfiehlt es sich, letztere bei der Kupplung im Überschuß anzuwenden und auch die zur Lösung der Säure bestimmte Menge Alkali auf 1.5 Mol. zu bemessen.

Dementsprechend wurden 8.2 g *d*-Glutaminsäure in 83 ccm *n*-Natronlauge gelöst, in einer Kältemischung gekühlt und unter kräftigem Schütteln 8 g *d*-α-Bromisocapronylchlorid (aus *d*-Leucin) und 55 ccm *n*-Natronlauge abwechselnd in kleinen Portionen zugegeben. Die Operation dauerte ungefähr ¾ Stunden.

---

[1]) Vergl. F. Hofmeister, Ergebnisse der Physiologie I, 781.

Nachdem die Flüssigkeit mit 110 ccm *n*-Salzsäure übersättigt war, wurde sie mehrmals ausgeäthert und die eingeengten ätherischen Auszüge durch Petroläther gefällt. Das anfangs ölig abgeschiedene Kupplungsprodukt krystallisierte bei längerem (12 Stunden) Stehen vollständig. Die Ausbeute betrug 10 g oder rund 82 % der Theorie. Zur Reinigung wurde in Äther gelöst und wieder mit Petroläther gefällt, wobei die Substanz zuerst sich wieder ölig abschied und allmählich in meist sternförmig vereinigten, langen Nadeln krystallisierte. Für die Analyse wurde über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

0.1897 g Sbst.: 0.2824 g CO_2, 0.0931 g H_2O. — 0.1900 g Sbst.: 7.5 ccm N (22°, 748 mm). — 0.1673 g Sbst.: 0.0963 g AgBr.

$C_{11}H_{18}O_5NBr$ (324.1). Ber. C 40.73, H 5.60, N 4.32, Br 24.67.
Gef. » 40.60, » 5.49, » 4.42, » 24.49.

Die Substanz schmilzt bei 108—109° (korr.). Sie ist in kaltem Wasser, Alkohol, Äther und heißem Chloroform leicht, dagegen in Benzol schwer und in Petroläther fast gar nicht löslich. Sie dreht in wäßriger Lösung ganz schwach nach links.

l-Leucyl-*d*-glutaminsäure,
$(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)CO.NHCH(COOH).CH_2.CH_2COOH$.

Löst man 5 g Bromisocapronylglutaminsäure in 25 ccm wäßrigem Ammoniak von 25 % und läßt 3 Tage bei 25° stehen, so ist alles Brom abgespalten. Die Flüssigkeit wird dann unter geringem Druck verdampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und in einer Schale auf dem Wasserbade mehrmals unter Zusatz von Alkohol wieder verdampft. Hierbei scheidet sich das Dipeptid krystallinisch aus. Es wird schließlich mit heißem Alkohol ausgelaugt, um das Bromammonium zu entfernen. Die Ausbeute betrug 2.1 g oder 52 % der Theorie. Zur völligen Reinigung löst man in heißem Wasser und fällt mit Alkohol. Die im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verliert bei 120° nicht an Gewicht.

0.1694 g Sbst.: 0.3163 g CO_2, 0.1210 g H_2O. — 0.1834 g Sbst.: 17.2 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{11}H_{20}O_5N_2$ (260.2). Ber. C 50.74, H 7.75, N 10.77.
Gef. » 50.92, » 7.99, » 10.84.

Das Dipeptid schmilzt nicht ganz konstant gegen 232° (korr.) unter Zersetzung. Es löst sich in ca. 30 Teilen kochendem Wasser und kommt aus dieser Lösung in der Kälte recht langsam in langen, häufig drusenartig verwachsenen Nadeln. Viel rascher erfolgt die Krystallisation auf Zusatz von Alkohol, worin es äußerst schwer löslich ist. In verdünnter Salzsäure ist es sehr leicht löslich und scheidet sich daraus auf Zusatz von Natriumacetat langsam, aber ziemlich vollständig wieder ab.

Wegen der geringen Löslichkeit in Wasser diente für die optische Untersuchung eine Lösung in Normalsalzsäure.

0.5970 g Sbst., Gesamtgewicht der Lösung 7.290 g, $d^{20} = 1.035$. Drehung in 2-dcm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1.78° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = +10.5°$ ($\pm$ 0.1°) in salzsaurer Lösung.

0.5754 g Sbst., Gesamtgewicht der Lösung 7.4251 g, d = 1.033. Drehung im 2 dcm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1.66° ($\pm$ 0.02°) nach rechts. Mithin: $[\alpha]_D^{20} = +10.4°$ ($\pm$ 0.1°).

Das Dipeptid schmeckt schwach sauer und gleichzeitig schwach abstumpfend. In verdünnter, schwefelsaurer Lösung wird es von Phosphorwolframsäure nicht gefällt. Das Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht, in konzentrierter Natronlauge aber schwer löslich. Das Bariumsalz, dargestellt durch Kochen der wäßrigen Lösung mit Bariumcarbonat, bleibt beim Verdunsten als amorphe, farblose Masse zurück, die sich wieder leicht in Wasser löst. Die wäßrige Lösung des Dipeptids wird von zweifach basisch essigsaurem Blei nicht gefällt.

Dagegen ist das Silbersalz in Wasser sehr schwer löslich; infolgedessen wird die mit Ammoniak neutralisierte, wäßrige Lösung des Dipeptids durch Silbernitrat auch bei ziemlich starker Verdünnung gefällt. Der Niederschlag ist amorph, etwas gallertig und anfangs ganz farblos, färbt sich aber am Licht langsam.

Die Leucyl-glutaminsäure gleicht also in dieser Hinsicht der Glutaminsäure selbst, deren neutrales Silbersalz ebenfalls durch Umsetzung des neutralen Ammoniumsalzes mit Silbernitrat ausgeschieden wird[1]). Ähnlich verhalten sich die Glycyl-*d*-glutaminsäure und die entsprechende Chloracetyl-glutaminsäure, die später ausführlicher beschrieben werden sollen, und es ist zu erwarten, daß man die gleiche Eigenschaft bei vielen Polypeptiden der Glutaminsäure wiederfinden wird. Endlich habe ich mich überzeugt, daß auch Derivate der Asparaginsäure die Reaktion zeigen. So werden Asparagyl-monoglycin und Asparagyl-dialanin[2]) ebenfalls durch Ammoniak und Silbernitrat, wenn die Lösung abgekühlt und nicht gar zu verdünnt ist, als farblose, amorphe Niederschläge ausgeschieden.

Aus diesen Beobachtungen folgt, daß man manche derartige Derivate von Glutamin- und Asparaginsäure aus verdünnten Lösungen abscheiden und von vielen anderen Polypeptiden trennen kann.

Die Methode wird deshalb voraussichtlich gute Dienste beim Studium der partiellen Hydrolyse von Proteinen leisten. Das erste Beispiel dafür bietet die Abscheidung der *l*-Leucyl-*d*-glutaminsäure aus den Spaltprodukten des Gliadins, die von E. Abderhalden und mir in der vorhergehenden Abhandlung geschildert (S. 3559) worden ist.

---

[1]) J. Habermann, Ann. d. Chem. **179**, 250 [1875].

[2]) E. Fischer und E. Koenigs, diese Berichte **37**, 4585 [1904].

Triglycyl-glycinamid,
$NH_2CH_2CO.(NHCH_2CO)_2.NHCH_2CO.NH_2$.

1 g gepulverter Triglycyl-glycinmethylester[1]) wurde mit 20 ccm bei 0° gesättigtem methylalkoholischen Ammoniak 2 Stunden unter Schütteln auf 80—100° erhitzt. Nach dem Erkalten ist die Flüssigkeit von einem Brei feiner Krystalle erfüllt, weil das Amid im Gegensatz zum Ester selbst in heißem Methylalkohol schwer löslich ist. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen, dann abgepreßt und im Vakuum getrocknet. Zur öligen Reinigung wurden sie schließlich in etwa 10 ccm Wasser gelöst, filtriert und durch Zusatz von Methylalkohol wieder abgeschieden. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 0.6 g oder 60 % der Theorie.

Zur Analyse wurde bei 80° im Vakuum getrocknet.

0.1706 g Sbst.: 0.2453 g CO_2, 0.0980 g H_2O. — 0.1155 g Sbst.: 23.1 ccm $^1/_{10}$-*n*. NH_3 (Kjeldahl).

$C_8H_{15}O_4N_5$ (245.2). Ber. C 39.16, H 6.16, N 28.57.
Gef. » 39.21, » 6.43, » 28.02.

Das Amid löst sich in Wasser leicht mit stark alkalischer Reaktion, dagegen sehr schwer in trocknem Methylalkohol, noch schwerer in Äthylalkohol, Äther etc.

Aus Wasser durch Methylalkohol abgeschieden, bildet es feine Nädelchen, die meist büschel- oder pinselförmig vereinigt sind. Es hat keinen bestimmten Schmelzpunkt, beginnt aber im Capillarrohr gegen 225° zu sintern und sich dunkel zu färben.

In sehr wenig mäßig verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure löst sich das Amid in gelinder Wärme, und in der Kälte krystallisieren langsam die Salze, die in reinem Wasser leicht löslich sind. Schwerer löslich ist das Pikrat; es krystallisiert aus der heißen, wäßrigen Lösung beim langsamen Erkalten in schönen, glänzenden, orangeroten Blättchen, die unter dem Mikroskop wie Rhomben aussehen und im Capillarrohr nach vorhergehender Sinterung gegen 240° unter Schwärzung und Aufschäumen schmelzen.

In ziemlich konzentrierter, wäßriger Lösung wird das Amid auch bei Gegenwart von Schwefelsäure durch Phosphorwolframsäure amorph gefällt. Bei größerer Verdünnung bleibt die Reaktion aber aus.

Es zeigt sehr stark die Biuretreaktion und gibt beim Erwärmen mit Alkali sofort Ammoniak.

Kupferoxyd wird von der wäßrigen Lösung beim Kochen mit blauvioletter Farbe gelöst, während Kupfersulfat eine reine blaue Farbe gibt

Größeren Schwierigkeiten bin ich begegnet bei den Versuchen, den Pentaglycyl-glycinmethylester in das Amid zu verwandeln.

---

[1]) Diese Berichte **39**, 2126 [1906].

Sowohl bei Anwendung von flüssigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur wie beim Erhitzen mit Ammoniak in methyl- oder äthylalkoholischer Lösung auf 100° resultierten immer Präparate, die zweifellos Amid enthielten, weil sie beim Kochen mit Alkali reichliche Mengen von Ammoniak entwickelten, aber stets weniger Stickstoff aufwiesen, als dem reinen Amid entspricht. Die besten Resultate wurden erhalten beim 12-stündigen Schütteln des feingepulverten Esters mit der 10-fachen Menge methylalkoholischem Ammoniak, das bei 0° gesättigt war, bei 100°. Durch die geringe Löslichkeit des Esters in Methylalkohol wird die Reaktion natürlich sehr verzögert. Das abfiltrierte amorphe Produkt wurde ungefähr in der 10-fachen Menge heißem Wasser gelöst und nach Abkühlen auf 0° unter Zusatz einer kleinen Menge Natronlauge etwa 5 Minuten mit der Mutterlauge geschüttelt, um unveränderten Methylester zu lösen.

Das abgesaugte, mit kaltem Wasser sorgfältig gewaschene und schließlich bei 80° im Vakuum getrocknete Präparat gab dann bei der Analyse folgendes Resultat:

0.1392 g Sbst.: 25.65 ccm $^1/_{10}$-*n*. NH_3.

Gef. N 25.82,

während für das Amid 27.3 und den Ester 22.5 pCt. N berechnet sind.

Molekulargewichtsbestimmungen für einige Polypeptide.

Da die Polypeptide in ihrem chemischem Charakter den Aminosäuren recht ähnlich sind und letztere, wie die ausführlichen Beobachtungen am Glykokoll[1]) zeigen, dem Raoultschen Gesetz sehr genau folgen, so durfte man erwarten, daß auch die einfacheren Polypeptide das gleiche Verhalten zeigen würden. Die nachfolgenden Beobachtungen bestätigen das im allgemeinen; nur sind die Abweichungen von Versuch und Theorie erheblich größer als beim Glykokoll, und beachtenswert ist, daß die gefundenen Werte geringer sind als das berechnete Molekulargewicht. Besonders groß ist die Abweichung beim Triglycyl-glycin. Das hängt vielleicht mit der großen Verdünnung der untersuchten Lösung zusammen, leider war die Anwendung einer größeren Konzentration wegen der geringen Löslichkeit der Substanz nicht möglich. Verhältnismäßig groß sind auch die Differenzen bei dem Leucyl-diglycyl-glycin, obschon hier konzentriertere Lösungen untersucht wurden.

Den 5 Polypeptiden habe ich noch ein Diketopiperazin, das Glycyl-*d*-valinanhydrid zugefügt, weil es auffallend große Neigung

---

[1]) W. A. Roth, Ztschr. für physikal. Chem. **43**, 558 [1903]. Vergl. auch Th. Curtius und H. Schulz, diese Berichte **23**, 3041 [1890].

hat, aus seinen Lösungen gelatinös auszufallen. Man hätte darnach erwarten können, daß es schon in Lösung zur Bildung komplizierterer Moleküle hinneige. Das Resultat der Molekulargewichtsbestimmung beweist aber das Gegenteil. Alle Versuche sind mit wäßrigen Lösungen ausgeführt, und für die Berechnung diente der Wert K = 19.

Glycyl-*l*-tyrosin (krystallisiert)[1],
$NH_2CH_2CO.NHCH(CH_2.C_6H_4.OH)COOH$.

I. Prozentgehalt der Lösung 2.982, $\Delta = 0.256^0$.
II. » » » 1.924, $\Delta = 0.185^0$.
III. » » » 3.640, $\Delta = 0.322^0$.

Molekulargewicht. Ber. 238. Gef. I. 221, II. 198, III. 215.

Diglycyl-glycin, $NH_2CH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2COOH$.
I. Prozentgehalt der Lösung 1.56, $\Delta = 0.173^0$.
II. » » » 3.08, $\Delta = 0.335^0$.
Molekulargewicht. Ber. 189. Gef. I. 171, II. 175.

Triglycyl-glycin, $NH_2CH_2CO.(NHCH_2CO)_2.NHCH_2COOH$.
I. Prozentgehalt der Lösung 0.683, $\Delta = 0.073^0$.
II. » » » 0.801, $\Delta = 0.081^0$.
Molekulargewicht. Ber. 246. Gef. I. 178, II. 188.

Leucyl-diglycyl-glycin, $C_4H_9.CH(NH_2)CO.(NHCH_2CO)_2.NHCH_2COOH$.
I. Prozentgehalt der Lösung 1.75, $\Delta = 0.130^0$.
II. » » » 2.11, $\Delta = 0.154^0$.
III. » » » 2.24, $\Delta = 0.168^0$.
Molekulargewicht. Ber. 302. Gef. I. 256, II. 260, III. 253.

l-Alanyl-diglycyl-*l*-alanyl-glycyl-glycin[2],
$NH_2.CH(CH_3)CO.(NHCH_2CO)_2.NHCH(CH_3)CO.NHCH_2CO.NHCH_2COOH$.
Prozentgehalt der Lösung 2.00, $\Delta = 0.104^0$.
1.97, $\Delta = 0.114^0$.
Molekulargewicht. Ber. 388. Gef. 366, 329.

Glycyl-*d*-valinanhydrid[3].
Prozentgehalt der Lösung 1.966, $\Delta = 0.271^0$.
Molekulargewicht: Ber. 156. Gef. 138.

---

[1] Das bisher nur in amorphem Zustand bekannte Dipeptid wurde in jüngster Zeit von den HHrn. E. Abderhalden und B. Oppler im hiesigen Institut krystallisiert erhalten.

[2] E. Fischer, diese Berichte **39**, 2925 [1906].

[3] Die Verbindung ist erst in jüngster Zeit von Hrn. H. Scheibler im hiesigen Institut hergestellt worden.

Formyl-*l*-tyrosin, $CHO.NH.CH(CH_2.C_6H_4.OH).COOH$.

Die Bereitung der Monoacylderivate des Tyrosins durch Einwirkung von Säurechloriden auf die alkalische Lösung der Aminosäuren bietet Schwierigkeiten, weil die Acylierung auch an der Phenolgruppe erfolgt. So entsteht bei Anwendung von Benzoylchlorid als Hauptprodukt Dibenzoyltyrosin [1]). Unter diesen Umständen ist die leichte Bereitung der Monoformylverbindung durch Kochen des Tyrosins mit Ameisensäure beachtenswert. Aus der Indifferenz des Produktes gegen verdünnte Säuren darf man schließen, daß das Formyl in die Aminogruppe übergetreten ist.

Entsprechend der Darstellung des Formylleucins [2]) werden 5 g reines *l*-Tyrosin mit 25 ccm Ameisensäure von 98 % 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei klare Lösung eintritt, dann die Flüssigkeit unter geringem Druck verdampft und der zurückbleibenden Sirup noch 2 Mal in der gleichen Weise mit 12 ccm Ameisensäure behandelt. Hierbei bleibt ein hellbrauner Sirup oder, wenn man längere Zeit wartet, eine hellgraue, krystallinische Masse. Zur Entfernung von wenig unverändertem Tyrosin verreibt man die feste Substanz mit der ungefähr dreifachen Menge ganz kalter *n*-Salzsäure, saugt scharf ab, wäscht mit wenig eiskaltem Wasser und krystallisiert den Rückstand aus etwa der vierfachen Menge heißem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle, wobei es nötig ist, nach dem Erkalten ein paar Tropfen Salzsäure zuzufügen, um etwa entstandenes Tyrosin in Lösung zu halten. Die Ausbeute an reinem Präparat betrug 3.6 g oder 62 % der Theorie. Zur Analyse und optischen Bestimmung diente ein mehrmals aus heißem Wasser umgelöstes, ganz farbloses Präparat. Die lufttrockne Substanz enthält 1 Mol. Wasser.

0.2026 g Sbst. verloren bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd 0.0162 g.

$C_{10}H_{11}O_4N + H_2O$. Ber. H_2O 7.93. Gef. H_2O 8.00.

Die getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

0.1239 g Sbst.: 0.2606 g CO_2, 0.0604 g H_2O. — 0.1778 g Sbst.: 8.80 ccm $^1/_{10}$-*n*. H_2SO_4 (Kjeldahl).

$C_{10}H_{11}O_4N$ (209.1). Ber. C 57.39, H 5.30, N 6.70.
Gef. » 57.36, » 5.45, » 6.93.

Für die optische Bestimmung diente die alkoholische Lösung der getrockneten Substanz.

0.3649 g Sbst., Gesamtgewicht der Lösung 6.5123 g, d = 0.812. Drehung im 1-dcm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 3.86° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = + 84.8°$ (± 0.4°).

---

[1]) E. Fischer, diese Berichte **32**, 2454 [1899] und A. Schultze, Ztschr. für physiolog. Chem. **29**, 467.

[2]) Diese Berichte **38**, 3997 [1905].

Nach nochmaligem Umkrystallisieren war das Drehungsvermögen nicht verändert.

0.3853 g Sbst., Gesamtgewicht der Lösung 7.1616 g, d = 0.811. Drehung im 2-dcm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 7.41° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = +84.9^0$ ($\pm$ 0.2°).

Die Übereinstimmung der beiden Werte spricht zwar für die optische Reinheit, ohne sie aber endgültig zu beweisen. In der Tat hat die Hydrolyse mit Salzsäure ein Tyrosin geliefert, das optisch etwas minderwertig war. Ob das allerdings von der ursprünglichen Unreinheit des Formylkörpers oder von einer Racemisierung bei der Hydrolyse herrührt, ist noch ungewiß.

Das Formyltyrosin löst sich nicht allein in heißem Wasser, sondern auch in kaltem Alkohol und Aceton leicht; viel schwerer wird es von Äther und äußerst schwer von Chloroform und Petroläther aufgenommen.

Aus heißem Wasser krystallisiert es meist in ziemlich dicken Prismen, einmal wurde es auch in vierseitigen Blättchen erhalten.

Sein Schmelzpunkt ist nicht ganz konstant. Das reinste, bei 100° getrocknete Präparat schmolz bei raschem Erhitzen unter Aufschäumen zwischen 171° und 174° (korr.) zu einer gelben Flüssigkeit.

Bei diesen Versuchen bin ich von den HHrn. Dr. Walter Aschausen und Dr. Hans Tappen unterstützt worden, wofür ich ihnen auch hier herzlichen Dank sage.

531. Emil Fischer und Karl Raske: Verwandlung des *l*-Serins in *d*-Alanin.

(Eingegangen am 10. August 1907.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

Nachdem die Darstellung der aktiven Serine und die Feststellung ihrer Konfiguration gelungen war, lag die Möglichkeit vor, durch ihre Verknüpfung mit dem aktiven Alanin dessen Konfiguration ebenfalls zu ermitteln. Leider zeigte sich der einfachste Weg, die Reduktion des Alanins mit Jodwasserstoffsäure, als nicht gangbar, weil bei der hohen Temperatur der Reaktion Racemisierung eintritt. Dagegen gelang es, aus dem inaktiven salzsauren Serinmethylester durch Phosphorpentachlorid eine Substanz zu gewinnen, welche die Struktur

$$Cl.CH_2.CH(NH_3Cl).COOCH_3$$

zu haben schien [1]).

[1]) E. Fischer und W. A. Jacobs, diese Berichte **40**, 1059 [1907].

Ihre nähere Untersuchung hat in der Tat nicht allein diese Formel bestätigt, sondern auch eine ziemlich glatte Überführung sowohl des racemischen, wie des aktiven Serins in Alanin ermöglicht.

Wird nämlich der Ester mit starker Salzsäure erhitzt, so entsteht das Hydrochlorid der *α*-Amino-*β*-chlorpropionsäure, $Cl.CH_2.CH(NH_2).COOH$. Diese läßt sich aus dem Salz durch Ammoniak leicht in Freiheit setzen.

Bei längerer Einwirkung von starkem Ammoniak verwandelt sie sich in Diaminopropionsäure, und durch Behandlung mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung wird sie zu Alanin reduziert. Beachtenswert ist ihre ziemlich große Beständigkeit, wodurch sie sich von dem nahe verwandten Chloräthylamin[1]), $Cl.CH_2.CH_2.NH_2$, unterscheidet.

Bei der Darstellung der Chlorverbindung und bei der Reduktion mit Natriumamalgam bleibt die optische Aktivität erhalten, und es ergab sich, daß aus dem in der Natur vorkommenden *l*-Serin durch diese Prozesse das ebenfalls natürliche *d*-Alanin entsteht.

Daß ein Wechsel der Konfiguration bei diesen Verwandlungen, die nicht einmal am asymmetrischen Kohlenstoff erfolgen, stattfinden soll, ist höchst unwahrscheinlich. Mithin ergibt sich für *d*-Alanin folgende sterische Formel, der wir zum Vergleich diejenigen des *l*-Serins und der *d*-Glycerinsäure beifügen:

$$
\begin{array}{ccc}
\begin{array}{c} COOH \\ | \\ H_2N-C-H \\ | \\ CH_3 \end{array}
&
\begin{array}{c} COOH \\ | \\ H_2N-C-H \\ | \\ CH_2.OH \end{array}
&
\begin{array}{c} COOH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CH_2.OH \end{array}
\end{array}
$$

d-Alanin | *l*-Serin | *d*-Glycerinsäure.

d-Alanin und *l*-Serin sind die ersten natürlichen Aminosäuren, deren Konfiguration, bezogen auf Traubenzucker, festgestellt werden konnte. Als Vermittler dienten dabei Glycerinsäure und Weinsäure, und Voraussetzung für die ganze Ableitung ist die Annahme, daß bezüglich der Konfiguration dieser beiden Säuren kein Fehlschluß stattgefunden hat. Wir halten es deshalb für wünschenswert, daß hier eine Nachprüfung durch Auffindung neuer Übergänge stattfinden möge.

Aus der Konfiguration des *d*-Alanins läßt sich unmittelbar diejenige der *d*-Milchsäure, welche aus der Aminosäure durch salpetrige Säure entsteht, ableiten.

Die Verwandlungsfähigkeit der Aminochlorpropionsäure bietet die Möglichkeit, auch noch für andere wichtige Aminosäuren die Konfigu-

---

[1]) S. **Gabriel**, diese Berichte **21**, 567, 1053 [1888].

ration zu ermitteln. Durch vorläufige Versuche mit dem Racemkörper haben wir uns z. B. überzeugt, daß seine Überführung in ein dem Cystin sehr ähnliches Produkt durch Erhitzen mit Bariumhydrosulfid keine Schwierigkeiten bietet, und wir hoffen, daß diese Reaktion sich auch bei der aktiven Substanz ohne wesentliche Racemisierung durchführen läßt.

Die aktive Aminochlorpropionsäure, welche aus dem *l*-Serin entsteht, dreht ebenso wie jenes in wäßriger Lösung nach links und ist deshalb auch als *l*-Verbindung zu bezeichnen.

l-α-Amino-β-chlor-propionsäuremethylester, $Cl.CH_2.CH(NH_2).COOCH_3$.

3 g *l*-Serinmethylesterchlorhydrat[1]), das im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet und fein gepulvert ist, wird in 30 ccm frisch destilliertem Acetylchlorid in einer Stöpselflasche suspendiert, durch Eiswasser gekühlt und unter tüchtigem Schütteln 4.5 g frisches, grob gepulvertes Phosphorpentachlorid in drei Portionen und im Laufe von 10—15 Minuten zugegeben. Während der Operation sieht man die ursprünglichen festen Körper verschwinden, es tritt aber keine klare Lösung ein, weil bald die Abscheidung des salzsauren Aminochlorpropionsäuremethylesters erfolgt. Dieser erfüllt schließlich die Flüssigkeit als dicker Krystallbrei. Zur Beendigung der Reaktion wird noch 1/2 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur auf der Maschine geschüttelt, dann rasch abgesaugt und erst mit wenig Acetylchlorid und schließlich mit Petroläther gewaschen. Die Ausbeute beträgt ungefähr 3 g oder 88—90 % der Theorie.

Für die weitere Verarbeitung ist das Präparat rein genug. Will man es umkrystallisieren, so löst man in wenig trocknem Methylalkohol, der etwas Salzsäure enthält, und versetzt mit trocknem Äther, wodurch das Salz in kleinen, farblosen Nadeln abgeschieden wird. Es ist in Wasser sehr leicht löslich. Von heißem Äthylalkohol wird es ebenfalls noch leicht aufgenommen, fällt aber beim guten Abkühlen besonders nach dem Einimpfen eines Krystalls rasch in feinen, farblosen Nadeln, die vielfach büschel- oder sternförmig verwachsen sind. In Äther und in heißem Chloroform ist es so gut wie unlöslich. Im Capillarrohr erhitzt, färbt es sich gegen 150° und schmilzt nicht ganz konstant gegen 157° unter Aufschäumen und starker Rotbraunfärbung. Für die Analyse wurde im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.1229 g Sbst.: 0.1964 g AgCl.

$C_4H_9NO_2Cl_2$ (174.0). Gef. Cl 39.51. Ber. Cl 40.75.

Die Übereinstimmung von Versuch und Theorie läßt zu wünschen übrig, wir haben aber in Anbetracht des teuren Materials sowohl auf

---

[1]) Diese Berichte **39**, 2949 [1906].

die weitere Reinigung des Salzes, wie auch auf die Isolierung des freien Esters verzichtet.

l-α-Amino-β-chlorpropionsäure, $Cl.CH_2.CH(NH_2).COOH$.

Zur Verseifung der Estergruppe wird das zuvor beschriebene Hydrochlorid mit der 10-fachen Menge 20-prozentiger Salzsäure 1 Stunde auf 100° erhitzt und die Lösung unter 10—15 mm Druck zur Trockne verdampft. Den Rückstand löst man in etwa der doppelten Menge trocknem Methylalkohol und fällt mit Äther. Sind die Lösungsmittel recht trocken, so fällt das Hydrochlorid der Aminochlorpropionsäure direkt krystallinisch aus; bei Anwesenheit von Wasser wird es als Öl gefällt. Die Ausbeute an reinem Salz betrug bei gut gelungener Operation 80—85 % der Theorie.

Für die Analyse wurde im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1495 g Sbst. (mit CaO geglüht): 0.2688 g AgCl.

$C_3H_6NO_2Cl.HCl$ (160.0). Gef. Cl 44.45. Ber. Cl 44.32.

Das Salz ist in Wasser und Methylalkohol sehr leicht, in Äthylalkohol etwas schwerer löslich. Es hat keinen Schmelzpunkt, sondern beginnt im Capillarrohr gegen 190° zu sintern und sich zu färben und zersetzt sich bei höherer Temperatur vollständig.

Das Drehungsvermögen des Salzes ist in wäßriger Lösung außerordentlich gering.

0.2244 g Substanz. Gesamtgewicht der Lösung 3.1783 g. Drehung bei 20° und Natriumlicht im 1-dm-Rohr 0.05° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = + 0.7°.$$

Zur Darstellung der freien Aminochlorpropionsäure wurde das Hydrochlorid in der dreifachen Menge Wasser gelöst, mit soviel einer doppeltnormalen Lösung von Lithiumhydroxyd versetzt, daß alle Salzsäure dadurch gebunden war, dann die Flüssigkeit nach Zusatz eines Tropfens Essigsäure im Vakuum auf die Hälfte eingeengt, wobei schon Krystallisation stattfand, und nun mit dem 10-fachen Volumen Alkohol versetzt. Die Menge der krystallinisch ausgefällten, schon reinen Aminochlorpropionsäure betrug nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit Alkohol und Trocknen über Phosphorpentoxyd 54 % des Hydrochlorids oder 70 % der Theorie. Aus der Mutterlauge wurde durch Verdampfen und Auslaugen des Rückstandes mit Alkohol noch 7 % eines etwas weniger reinen Präparats erhalten.

An Stelle des Lithiumhydroxyds kann man auch Ammoniak für die Zerlegung des Hydrochlorids verwenden. Man löst es zu dem Zweck in etwa der 10-fachen Menge 90-prozentigem Alkohol, fügt die berechnete Menge konzentriertes wäßriges Ammoniak hinzu und kühlt auf 0°. Die abgeschiedenen Krystalle müssen aber zur völligen Entfernung von Chlorammonium nochmals in lauwarmem Waser gelöst und mit Alkohol gefällt werden. Die

Ausbeute wird infolgedessen etwas geringer. Sie betrug nur 60—65% der Theorie.

Für die Analyse wurde im Vakuum bei 78° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1232 g Sbst. gaben nach dem Glühen mit gebranntem Kalk 0.1415 g AgCl. — 0.1544 g Sbst.: 0.1651 g CO_2, 0.0703 g H_2O.

$C_3H_6O_2NCl$ (123.5). Ber. Cl 28.71, C 29.14, H 4.89.
Gef. » 28.40, » 29.16, » 5.09.

Eine wäßrige Lösung vom Gesamtgewicht 2.9040 g, welche 0.2080 g Substanz enthielt, drehte bei 20° im 1-dm-Rohr Natriumlicht 1.14° nach links. Spez. Gewicht 1.03. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -15.46^0 \ (\pm 0.3^0).$$

Vergleicht man diesen Wert mit dem Drehungsvermögen des salzsauren Salzes, so sieht man, daß ebenso wie beim *l*-Serin und *d*-Alanin durch die Salzbildung eine Verschiebung der Drehung nach rechts erfolgt. Die folgende Zusammenstellung der Zahlen zeigt ferner, daß die Verschiebung beim Serin am größten und beim Alanin am kleinsten ist.

		Aminosäure	Hydrochlorid
$[\alpha]_D^{20^0}$	*l*-Serin	— 6.83°	+ 14.45°
	l-Aminochlorpropionsäure	— 15.46°	+ 0.71°
	d-Alanin	+ 2.7° [1])	+ 10.4°.

Die *l*-Aminochlorpropionsäure hat ebenso wenig wie ihr salzsaures Salz einen bestimmten Schmelzpunkt. Sie beginnt im Capillarrohr schon gegen 160° sich bräunlich zu färben, sintert dann von ungefähr 170° an und zersetzt sich bei höherer Temperatur vollständig, ohne zu schmelzen. Der Geschmack ist deutlich süß. Sie ist in warmem Wasser leicht löslich, bei 0° verlangt sie aber schon erheblich mehr als die zehnfache Menge. Sie krystallisiert aus warmem Wasser in ziemlich gut ausgebildeten Formen, die häufig wie Prismen, aber manchmal auch wie dicke Tafeln aussehen. Aus der wäßrigen Lösung wird sie durch Alkohol meist in kleinen, prismatischen Krystallen gefällt. Sie ist sehr leicht löslich in Alkalien. Sehr schwer löslich ist das Silbersalz. Es bildet sich beim Schütteln der wäßrigen Lösung mit Silberoxyd als fast farblose, krystallinische Masse. Ebenso erhält man es als farblosen, krystallinischen Niederschlag, wenn man die

---

[1]) Der Wert wurde erst neuerdings mit reinstem *d*-Alanin festgestellt. 0.80 g Sbst. (bei 100° getrocknet), Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 8.0014 g. Spez. Gewicht 1.03, Drehung im 2-dm-Rohr bei 22° und Natriumlicht 0.55° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{22} = +2.7^0$ (± 1°). E. Fischer.

wäßrige Lösung mit Silbernitrat und Ammoniak im richtigen Verhältnis versetzt. In überschüssigem Ammoniak oder in Salpetersäure ist es leicht löslich. Wie die Beständigkeit des Silbersalzes schon beweist, ist das Halogen in der Aminochlorpropionsäure verhältnismäßig fest gebunden. Erhitzt man die wäßrige Lösung mit überschüssigem Silbernitrat unter Zusatz von Salpetersäure auf 100°, so beginnt zwar schon nach 1—2 Minuten eine leichte Trübung durch Bildung von Chlorsilber, aber selbst nach zweistündigem Erhitzen ist die Zersetzung noch nicht beendet.

Da das Chloräthylamin beim bloßen Erhitzen der wäßrigen Lösung ziemlich rasch zerfällt unter Bildung von Salzsäure, so muß man annehmen, daß durch die Anwesenheit des Carboxyls in der Aminochlorpropionsäure die Stabilität des Systems in bezug auf die Haftung des Halogens erhöht wird.

Reduktion der *l*-Amino-chlor-propionsäure zu *d*-Alanin.

Von Zinn und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder von starkem Jodwasserstoff bei 100° wird die Aminochlorpropionsäure nur langsam angegriffen. Viel leichter erfolgt die Reduktion durch Natriumamalgam in schwach saurer Lösung. Um das Natriumsalz leicht entfernen zu können, haben wir Schwefelsäure verwandt.

1 g reine *l*-Aminochlorpropionsäure wurde in 20 ccm Wasser gelöst, in einer Schüttelflasche durch eine Kältemischung bis zum teilweisen Gefrieren abgekühlt, dann 0.5 ccm einer Schwefelsäure von ungefähr 12% und nun ungefähr 1.3 g möglichst reines $2^1/_2$-prozentiges Natriumamalgam eingetragen. Beim kräftigen Schütteln war das Amalgam sehr rasch verbraucht, und es wurde nur wenig Wasserstoff entwickelt. Diese Art der Behandlung wurde nach abermaligem Gefrieren der Lösung fortgesetzt, bis im Lauf von 4 Stunden 64 g Amalgam und 24 ccm Schwefelsäure verbraucht waren. Durch häufige Tüpfelproben überzeugten wir uns, daß die Reaktion der Lösung immer schwach sauer blieb. Nachdem die Hälfte des Amalgams verbraucht war, wurde die Wasserstoffentwicklung ziemlich stark. Aber es war nötig, das Reduktionsmittel in so erheblichem Überschuß anzuwenden, um die Reaktion ganz zu Ende zu führen, weil sonst die Trennung des Alanins von unveränderter Aminochlorpropionsäure recht unbequem ist. Zum Schluß wurde die noch saure Flüssigkeit zur Entfernung des Chlors mit Silbersulfat geschüttelt, aus dem Filtrat das gelöste Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt, dann die Flüssigkeit unter 15 mm Druck bis auf etwa 10 ccm eingedampft und nun mit der vierfachen Menge absolutem Alkohol in der Hitze vermischt. Nachdem das ausgefällte Natriumsulfat durch Filtration und der Alkohol durch Verdampfen unter geringem Druck entfernt war, wurde die Schwefelsäure quantitativ durch Barytwasser gefällt. Das Filtrat hinterließ beim Verdampfen das Alanin als farblose, krystallinische Masse. Es wurde in wenig Wasser gelöst und die filtrierte Flüssigkeit in der Wärme

durch Alkohol gefällt. Die Ausbeute betrug 0.38 g oder 53 % der Theorie. In dem gefällten Natriumsulfat befand sich aber noch eine erhebliche Menge organischer Substanz, die vielleicht noch zum Teil aus Alanin bestand.

Das isolierte Präparat war chlorfrei. Es zeigte den Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften des Alanins. Zur optischen Bestimmung diente die Lösung in Normalsalzsäure.

0.1099 g freie Aminosäure oder 0.1550 g Hydrochlorid, Gesamtlösung 1.7797 g. Spez. Gewicht 1.03, Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0.87° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = + 9.70^0 \text{ für Hydrochlorid,}$$

während der Wert für reinstes salzsaures *d*-Alanin + 10.4° beträgt. Der Rest der Aminosäure wurde in das Kupfersalz verwandelt, welches ganz das Aussehen und auch den Kupfergehalt des *d*-Alaninkupfers zeigte.

0.1453 g Sbst. gaben nach dem Glühen: 0.0477 g CuO.

$(C_3H_6NO_2)_2Cu$ (239.7). Ber. Cu 26.59. Gef. Cu 26.23.

dl-α-Amino-β-chlor-propionsäure.

Sie entsteht aus dem inaktiven Serinester ganz auf demselben Wege, wie die aktive Säure, nur krystallisieren die Produkte nicht ganz so schön. Infolgedessen ist die Reinigung etwas schwerer und die Ausbeute etwas schlechter. Eine genaue Beschreibung der Versuche erscheint uns überflüssig, da wir sie nur zur vorläufigen Orientierung unternommen haben, um unseren Vorrat an schwer zugänglichem aktivem Serin zu schonen. Wir wollen deshalb nur kurz die Produkte selbst beschreiben.

dl-α-Amino-β-chlor-propionsäuremethylester-hydrochlorid bildet feine Nadeln, wenn es aus methylalkoholischer Lösung durch Äther gefällt wird, und schmilzt erheblich niedriger als die aktive Form, nicht konstant gegen 134° unter Gasentwicklung und Braunfärbung.

Ausbeute 80—83 % der Theorie. Analysiert wurde das Salz nur in bezug auf das durch Silbernitrat direkt fällbare Chlor.

0.1519 g Sbst. verbrauchten 8.4 ccm $^1/_{10}$-*n*. $AgNO_3$-Lösung.

Ber. Cl 20.4. Gef. Cl 19.60.

dl-Amino-chlor-propionsäurehydrochlorid krystallisiert ebenfalls aus Methylalkohol auf Zusatz von Äther in feinen, farblosen Nadeln und schmilzt unter Aufschäumen gegen 172°, nachdem vorher Sinterung stattgefunden hat.

dl-Amino-chlor-propionsäure wird aus der wäßrigen Lösung durch Alkohol in mikroskopischen, wetzsteinförmigen Krystallen gefällt, die gegen 160° unter Aufschäumen schmelzen. Sie ist in Wasser

etwas leichter löslich, als die aktive Form und wird durch Natriumamalgam und Schwefelsäure zu racemischem Alanin reduziert.

Verwandlung der *dl*-Amino-chlor-propionsäure in *dl*-Diamino-propionsäure.

Für den praktischen Versuch diente das Hydrochlorid der Aminochlorpropionsäure. Es wurde in der fünffachen Menge wäßrigem Ammoniak, das bei 0° gesättigt war, gelöst und im Einschmelzrohr 3 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Eindampfen der Lösung blieb ein krystallinischer Rückstand, der in ungefähr der doppelten Menge warmen Wassers gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure durch Alkohol gefällt wurde. Das anfangs ölige Produkt erstarrte bald krystallinisch und zeigte gleich den Schmelz- und Zersetzungspunkt 225° (unkorr.), den Klebs[1]) für das Hydrochlorid der *dl*-Diaminopropionsäure angibt. Bei Verarbeitung der Mutterlauge betrug die Ausbeute 55 % der Theorie.

Zur Analyse wurde das Salz aus sehr wenig Wasser umkrystallisiert und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet.

0.0803 g Sbst. gaben (nach dem Glühen mit CaO) 0.0824 g AgCl.

$C_3H_9O_2N_2Cl$ (140.5). Ber. Cl 25.22. Gef. Cl 25.37.

---

532. Arthur G. Green und Percy E. King: Zur Konstitution der Phenol- und Hydrochinon-phthaleinsalze. (II. Mitteilung.)

(Eingegangen am 19. Juli 1907.)

In einer früheren Veröffentlichung über den gleichen Gegenstand[2]) haben wir bereits gezeigt, daß — entgegen der bis dahin geltenden Ansicht — die Phenol- und die Hydrochinon-phthaleine unter geeigneten Bedingungen stark gefärbte Ester liefern, für welche mit großer Wahrscheinlichkeit eine chinoide Konstitution angenommen werden durfte. Diese Tatsache erbringt, im Zusammenhang mit den älteren Beobachtungen von A. G. Green und A. G. Perkin[3]), einen klaren Beweis für das tautomere Verhalten dieser Phthaleine und stellt sie völlig in eine Linie mit anderen Triphenylmethan- und Phthaleinfarbstoffen. Die nachweisbaren Unterschiede sind nur gradueller, nicht aber prinzipieller Art und hängen davon ab, ob die vorwiegend vorhandene, d. h. die stabilere Form, benzoider oder chinoider Natur ist. Ganz

[1]) Ztschr. für physiol. Chem. **19**, 316.

[2]) Diese Berichte **39**, 2365 [1906]. [3]) Journ. Chem. Soc. **85**, 398 [1904].

den gleichen Standpunkt nimmt auch Hantzsch[1]) ein, der in seiner Entgegnung an Rohland[2]) betont, daß auf diesem Gebiete die »Ionen-Theorie« jetzt definitiv beseitigt, die chemische Theorie aber auf eine feste Grundlage gestellt sei.

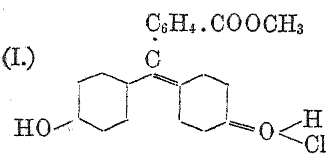
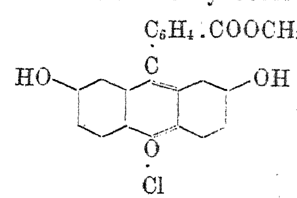
Unsere Schlußfolgerungen erscheinen des weiteren durch eine Beobachtung von Richard Meyer und Marx[3]) gestützt, die trocknes Äthyljodid auf das Silbersalz des Tetrabrom-phenolphthaleins einwirken ließen und hierbei ein gefärbtes Produkt erhielten, das sie als ein Gemisch der chinoiden und der lactoiden Diäthylester ansprechen, obgleich ihre Schlußfolgerungen leider durch das Fehlen befriedigender analytischer Daten etwas an Beweiskraft verlieren.

Andererseits hat aber Hans Meyer[4]) sowohl die letzterwähnten Ergebnisse, als auch unsere eigenen einer kritischen Besprechung unterzogen und hierbei der Ansicht Ausdruck gegeben, daß die Konstitution der Phthaleinsalze und ihrer Derivate bisher noch nicht definitiv aufgeklärt sei.

Die Resultate, die wir inzwischen bei der Fortführung unserer Untersuchung gewonnen haben, müssen jedoch, unserer Meinung nach, alle etwa noch vorhandenen Zweifel beseitigen: sie stellen die chinoide Struktur der gefärbten Derivate dieser Phthaleine auf eine ebenso sichere Grundlage, wie dies seinerzeit für das Fluorescein durch Nietzki geschehen ist.

Im nachstehenden geben wir einen kurzen Bericht über unsere Versuche; eine ausführliche Darlegung der Ergebnisse behalten wir uns für eine Publikation an anderer Stelle vor.

In unserer eingangs zitierten Abhandlung beschrieben wir die Darstellung der Chloride der beiden Phthalein-methylester:

(I.)  und (II.) 

Die erstere dieser beiden Verbindungen entstand, als wir einen Strom trockner Chlorwasserstoffsäure durch eine chlorzinkhaltige Lösung des Phenolphthaleins in Methylalkohol leiteten; ein der Formel II entsprechender Ester wurde aus dem Hydrochinonphthalein nach dem gleichen Verfahren, jedoch ohne Anwendung von Zinkchlorid, ge-

[1]) Diese Berichte **40**, 3018 [1907]. [2]) Diese Berichte **40**, 2172 [1907].
[3]) Liese Berichte **40**, 1437 [1907]. [4]) Diese Berichte **40**, 2430 [1907].

wonnen. Die damals vergeblich versuchte Isolierung der freien Ester[1]) ist uns nunmehr wenigstens unter Anwendung von Phenolphthalein gelungen. Der betreffende Ester besitzt, wenn er frei von jeder Spur Säure ist, eine beträchtlich größere Stabilität, als das schon beschriebene Chlorid. Bezüglich des Hydrochinonphthaleinesters gilt jedoch gerade das Gegenteil. Er ist in freiem Zustande so unbeständig, daß er nicht isoliert werden kann, während sein Chlorid leidlich stabil erscheint. Diese Beobachtungen stehen in bestem Einklang mit den weiter oben für die betreffenden Salze aufgestellten Formeln.

Bei der Darstellung des freien Phenolphthaleinesters hat sich das folgende Verfahren am besten bewährt, bei welchem die voraufgehende Isolierung des unbeständigen Chlorids vermieden wird: 4 g Phenolphthalein werden in 30—40 ccm Methylalkohol gelöst, 50 g 100-prozentiger Schwefelsäure als wasserentziehendes Agens hinzugegeben und dann ein Strom trocknen Chlorwasserstoffgases durch die Flüssigkeit geleitet, wobei man am Rückflußkühler etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem die tiefrote Lösung über Nacht gestanden hatte, ließen wir sie mit Hilfe eines Scheidetrichters langsam in eine eiskalte Ammoniaklösung eintropfen, wobei wir ununterbrochen rührten und auch dafür Sorge trugen, daß die Flüssigkeit stets alkalisch blieb. Der so gewonnene dunkelrote Niederschlag wurde dann abfiltriert, mit kaltem, verdünntem Ammoniak ausgewaschen und hiernach im Exsiccator getrocknet. Als das Produkt dann zwei- oder dreimal mit kaltem, wasserfreiem Äther verrieben wurde, nahm dieser eine tief gelbe Farbe an, während die anfangs klebrige Masse hart wurde und einen heller gefärbten, vorwiegend aus Phenolphthalein bestehenden Rückstand hinterließ. Beim Verdunsten der Ätherlösung im Vakuum hinterblieb hiernach eine glänzend orangerote Substanz, welche durch Wiederholung der Extraktion mit kaltem Äther noch weiter gereinigt werden konnte. Der Ester bildete dann eine glänzend orangerote, glasartige Masse, die allmählich krystallinisch wurde und sich beim Stehen im Exsiccator in orangefarbene, prismatische Nadeln verwandelte.

Bei den Methoxylbestimmungen nach Zeisel gaben Präparate verschiedener Darstellungen die folgenden Zahlen:

$C_{19}H_{13}O_2(COOCH_3)$. Ber. CH_3 4.52. Gef. CH_3 4.42, 4.68, 4.32.

In völlig trocknem Zustande läßt sich der freie Ester unverändert aufbewahren; auch die orangefarbene Lösung in Alkohol ist gut halt-

[1]) Die scharlachrote Substanz, welche auf diesem Wege aus dem Phenolphthalein erhalten und als der freie Ester beschrieben worden war, hat sich inzwischen als das Chlorid dieses Esters zu erkennen gegeben. Auch die Methoxylbestimmung steht in besserem Einklang mit der Formel:

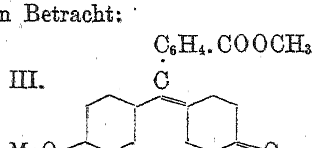
$C_{19}H_{13}O_2(COOCH_3).HCl$. Ber. CH_3 4.07. Gef. CH_3 4.09.

bar, wobei jedoch vorausgesetzt werden muß, daß sie vollständig neutral ist. Fügt man Salzsäure zur alkoholischen Lösung, so nimmt diese eine scharlachrote Färbung an, welche auf die Bildung des Hydrochlorids zurückzuführen ist; aber in dem Maße, wie die alsbald beginnende Verseifung voranschreitet, tritt wieder allmähliche Entfärbung ein. Bei dieser Verseifung bildet sich Phenolphthalein — ein Beweis, daß die Methylgruppe des Esters an das Carboxyl gebunden war. Aller Erwartung entgegen, erwies sich der Ester als in Alkalien löslich; die hierbei auftretende violettrote Färbung ist der beim Phenolphthalein selbst zu beobachtenden ähnlich, unterscheidet sich aber von dieser durch die reinere und mehr violette Nuance. Daß dieser Lösungsvorgang von keiner Verseifung begleitet ist, ergibt sich aus der Tatsache, daß bei unmittelbar darauf folgendem Ansäuern der orangefarbene Methylester zurückgewonnen wird. Läßt man aber die Lösung zunächst einige Zeit stehen oder erwärmt sie gelinde, so beginnt die Verseifung, und beim Ansäuern fällt dann ein weißer, aus Phenolphthalein bestehender Niederschlag aus.

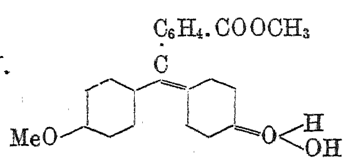
Der Hydrochinonphthalein-methylester zeigt ein ganz ähnliches Verhalten, obgleich die Alkalisalze in diesem Fall weniger beständig sind. Wird das Esterchlorid mit überschüssigem Alkali behandelt, so entsteht eine bläulichpurpurne Flüssigkeit, deren Nuance weit glänzender und intensiver ist, als die von alkalischen Lösungen des Hydrochinonphthaleins selbst. Säuert man ohne Verzug mit Salzsäure an, so wird das Esterchlorid regeneriert; hat aber die alkalische Flüssigkeit zuvor einige Zeit gestanden, so gewinnt man beim Ansäuern nur das farblose Hydrochinonphthalein.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Methylgruppe wohl zweifellos an das Carboxyl gebunden ist, müssen wir den Schluß ziehen, daß in diesen gefärbten Salzen das Alkalimetall ein Wasserstoffatom des Phenolhydroxyls ersetzt. Es kommen demgemäß als Ausdruck für die Konstitution der Estersalze die Formeln III—V in Betracht:

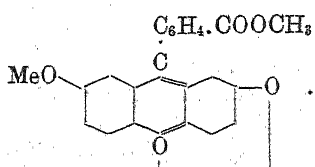
III.



IV.

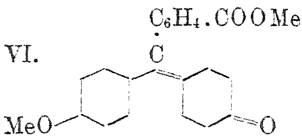


V.

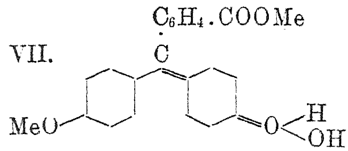


Während für die Salze der Hydrochinonphthaleinester allein die Formel V möglich ist, bleibt bei den Phenolphthaleinestersalzen zunächst die Wahl zwischen den Formeln III und IV offen; von diesen beiden bevorzugen wir jedoch die letztere, da sie einen besseren Ausdruck für die zwischen den beiden Klassen von Salzen bestehende Ähnlichkeit darbietet, die hier besonders im Vorhandensein eines Oxoniumsauerstoffs in beiden Formeln zum Ausdruck gelangt. Sieht man diese Auffassung als zutreffend an, so ergibt sich dann zwanglos der weitere Schluß, daß die gefärbten Salze des freien Phenolphthaleins und Hydrochinonphthaleins, bei welchen bereits die Ähnlichkeit der Farbe auf eine Analogie in der Struktur hindeutet, die Formeln VI oder VII, bezw. VIII haben müssen.

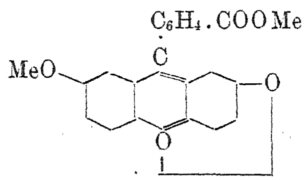
VI.



VII.



VIII.



Diese Schlußfolgerungen gewinnen durch das Verhalten der Estersalze und der sich von den freien Phthaleinen ableitenden Salze gegen überschüssiges kaustisches Kali und gegen Alkohol eine wertvolle Stütze. Während, wie seit langem bekannt ist, der Zusatz von überschüssigem kaustischem Alkali eine völlige Entfärbung der Phthaleinsalze zur Folge hat, läßt sich bei den Estersalzen keine derartige Wirkung erkennen; diese bleiben vielmehr — abgesehen davon, daß sich die Nuance der Lösung etwas mehr nach Blau hin verschiebt — unangegriffen. Ein ähnlicher Unterschied tritt in der Einwirkung des Alkohols zutage. Während z. B. eine ammoniakalische Lösung des Phenolphthaleins oder Hydrochinonphthaleins auf Zusatz von Alkohol infolge von Wasserabspaltung und Bildung des Lactons sogleich entfärbt wird, ruft ein Zusatz vom gleichen Agens in den Lösungen der Ester lediglich eine Vertiefung der Nuance hervor[1]).

[1]) Mit Rücksicht auf seine Beständigkeit gegen Alkalien und Alkohol ist der Phenolphthaleinester ein weit besserer Indicator für die Zwecke der Alkalimetrie als das Phenolphthalein selbst, und zwar besonders dann, wenn — wie beispielsweise bei der Analyse von Seifen — die Titrationen in alkoholischer Lösung vorgenommen werden müssen.

Um nun diese Schlußfolgerungen noch einer weiteren experimentellen Prüfung zu unterziehen, haben wir das Verhalten der lactoiden Mono- und Dimethylester sowohl des Phenolphthaleins wie auch des Hydrochinonphthaleins bei der Esterifizierung geprüft. Die hierbei gewonnenen Resultate bestätigen die oben entwickelten Ansichten in jeder Hinsicht. Aus den schon mitgeteilten Formeln ließ sich entnehmen, daß die lactoiden Monomethylester der beiden Phthaleine, da in den chinoid gebauten Substanzen kein Phenolhydroxyl vorhanden ist, als solche nicht zur Bildung gefärbter Salze mit Alkalien befähigt sein und auch in Alkalien unlösliche Ester liefern würden. Der Versuch hat tatsächlich in diesem Sinne entschieden.

Die beiden lactoiden Monomethylester sind bereits von R. Meyer und Spengler[1]) — allerdings nicht in völlig reinem Zustande — dargestellt worden. Die Genannten beschreiben den lactoiden Monomethylester des Phenolphthaleins als eine farblose krystallinische Substanz vom Schmp. 141—142°, die sich in Alkalien mit zwar ebenfalls roter, jedoch weniger intensiver Farbe löst, als das freie Phthalein. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Äther, sowie aus Xylol erhielten wir die Substanz in flachen, farblosen Nadeln, die bei 148—149° flüssig wurden. Ähnlich wie manche andere Derivate des Phenolphthaleins zeigt dieser Ester die Erscheinung des doppelten Schmelzpunktes: Die nach dem erstmaligen Schmelzen glasartig wieder erstarrte Masse verflüssigt sich nunmehr bereits bei 80°. Die schon annähernd reine Substanz wird von Alkalien mit nur sehr schwach roter Farbe aufgenommen, deren Auftreten jedoch augenscheinlich nur darauf zurückzuführen ist, daß die Probe noch eine Spur Phenolphthalein enthält, denn je weiter die Reinigung getrieben wird, um so mehr verblaßt diese Färbung. Es scheint demnach, als ob dieser Äther von Alkalien direkt in das farblose Carbinolsalz umgewandelt wird:

$$\begin{matrix} CO.O \\ C_6H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_4.OCH_3 \\ C_6H_4.OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CO.ONa \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!-\!\! C(OH) < \begin{matrix} C_6H_4.OCH_3 \\ C_6H_4.OH \end{matrix}.$$

Der lactoide Monomethylester des Hydrochinonphthaleins bildet nach R. Meyer und Spengler farblose, aus Nadeln bestehende Aggregate vom Schmp. 130—134° und wird von Sodalösung mit violetter Farbe aufgenommen. Wir haben die gleiche Verbindung nach dem Umkrystallisieren aus Benzol in farblosen Prismen gewonnen, die Krystallbenzol enthielten und sich bei 118—122° verflüssigten. Nachdem das Benzol durch Trocknen bei 100° entfernt worden war, schmolz die Substanz bei 107—109°. Ebenso wie das Methylphenolphthalein besitzt dieser Ester wahrscheinlich zwei Schmelzpunkte.

[1]) Diese Berichte **38**, 1328 [1905].

Die Reinheit des Präparates wurde durch die folgende Methoxylbestimmung nach Zeisel sichergestellt:

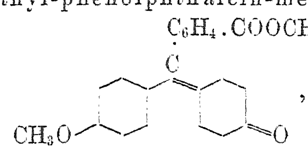
$C_{20}H_{11}O_4(OCH_3)$. Ber. CH_3 4.34. Gef. CH_3 4.39, 4.19, 4.46.

Entgegen den Beobachtungen von Meyer und Spengler fanden wir, daß sich die Substanz in Alkalien farblos löst unter direkter Bildung der ungefärbten Carbinolsalze.

Diese Feststellungen befinden sich in völliger Übereinstimmung mit solchen von Nietzki und Burckhardt[1]) beim Tetrabrom-phenolphthalein, die gefunden haben, daß der chinoide Ester dieser Verbindung, der sich durch Oxydation des entsprechenden Phthalins erhalten ließ, tief gefärbte (blaue) Alkalisalze bildet, während der lactoide Ester von Alkalien farblos aufgenommen wird.

Der

Monomethyl-phenolphthalein-methylester,



wurde aus dem lactoiden Monomethylester in ganz ähnlicher Weise dargestellt wie der Ester des Phenolphthaleins selbst. Der ätherische Auszug aus dem Rohprodukt war gelb gefärbt und hinterließ beim Verdampfen den Ester als eine orangerote feste Masse. Diese ist etwas weniger beständig als der chinoide Ester des Phenolphthaleins selbst, von welchem er sich des weiteren auch durch seine Unlöslichkeit in Alkalien unterscheidet.

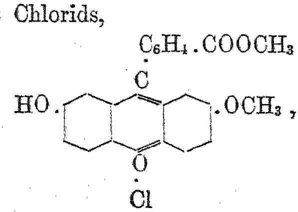
$C_{19}H_{13}O(OCH_3)(COOCH_3)$. Ber. CH_3 8.67. Gef. CH_3 7.54.

Durch Erhitzen mit Alkalien wird der Ester verseift und bildet dann eine farblose Lösung, aus der sich beim Ansäuern der ursprüngliche lactoide Methylester ausscheidet.

Der

Monomethyl-hydrochinonphthalein-methylester,

wird in Form seines Chlorids,



erhalten, wenn man trocknes Chlorwasserstoffgas durch eine Lösung des lactoiden Monomethylesters in Methylalkohol hindurchleitet. Die

[1]) Diese Berichte **30**, 175 [1897].

tiefrote Flüssigkeit scheidet dann beim Stehen rote Tafeln des Salzes aus, die man mit trocknem Äther wäscht. Beim Aufbewahren verliert das Produkt, wie die Analysen erkennen lassen, rasch Methylchlorid, und zwar fielen die Resultate der Zeiselschen Methoxylbestimmung um so niedriger aus, je länger das Präparat bereits gestanden hatte:

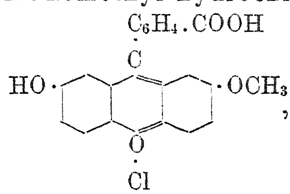
$C_{19}H_{11}O_2Cl(OCH_3)(COOCH_3)$. Ber. CH_3 7.56, Cl 8.95.

Gef » 7.45, 6.75, 6.85, » 6.88, 5.51.

Das Esterchlorid ist in Wasser etwas löslich unter Bildung einer orangeroten Flüssigkeit. Von wäßrigen Alkalien wird es nicht aufgenommen, beim Erhitzen aber verseift unter Rückbildung des ursprünglichen lactoiden Monomethylesters.

Das entsprechende

Chlorid des Monomethyl-hydrochinonphthaleins,

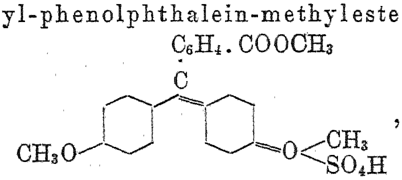


gewinnt man durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Eisessiglösung des lactoiden Monomethylesters. Es bildet schimmernde, dunkelrote Krystalle, die, ähnlich wie das Hydrochlorid des Hydrochinonphthaleins selbst und entgegen dem Verhalten des Esters, von Wasser oder feuchtem Äther momentan entfärbt und zersetzt werden.

Im Anschluß an diese Versuche ist es uns dann auch gelungen, die chinoiden Methylester sowohl aus dem Dimethylphenolals auch dem Dimethylhydrochinonphthalein darzustellen. Wie sich theoretisch bereits voraussehen ließ, sind diese Verbindungen nur in der Form von Salzen existenzfähig und werden, sobald man sie ihrer Säurereste beraubt, sofort verseift und entfärbt.

Das

Dimethyl-phenolphthalein-methylester-sulfat,

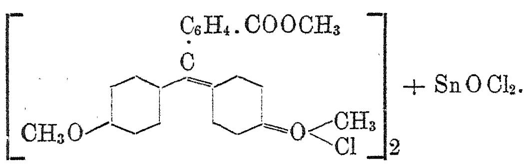


wurde in der Weise dargestellt, daß man einen Strom von Chlorwasserstoffgas durch eine methylalkoholische Lösung des lactoiden Dimethylesters hindurchleitete, welche 100-prozentige Schwefelsäure enthielt. Als die so gewonnene dunkelrote Flüssigkeit dann in Wasser

eingegossen wurde, schied sie einen scharlachroten, jedoch sich rasch entfärbenden Niederschlag ab. Größere Beständigkeit des Produktes ließ sich erreichen, wenn man das Reaktionsgemisch in kalte, konzentrierte Salzsäure eingoß, die entstehende Fällung mit der gleichen Säure auswusch und dann rasch zwischen Papier abpreßte. Eine gleichzeitig mit der feuchten Substanz ausgeführte Bestimmung der Methylgruppen und des beim Trocknen eintretenden Gewichtsverlustes ergab das folgende, auf die trockne Verbindung berechnete Resultat:

$C_{19}H_{12}(SO_4H)(OCH_3)_2(COOCH_3)$. Ber. CH_3 9.82. Gef. CH_3 8.85.

Bequemer kann man den Ester mittels des Zinndoppelsalzes abscheiden, welches stabiler als das Sulfat ist. Das neue Doppelsalz wurde wie folgt dargestellt: Dimethyl-phenolphthalein wurde in Methylalkohol gelöst und wasserfreies Zinnchlorid allmählich hinzugegeben, wobei man auf dem Wasserbade erwärmte und gleichzeitig einen Strom trocknen Salzsäuregases einleitete. Nachdem die dunkelrote Flüssigkeit dann über Nacht gestanden hatte, wurde sie, unter äußerer Kühlung mit Eis, langsam in konzentrierte Salzsäure eingegossen. Der sich hierbei ausscheidende, glänzend rote Niederschlag bestand aus dem Zinndoppelsalz; er wurde abfiltriert, gut mit kalter, konzentrierter Salzsäure ausgewaschen und schließlich getrocknet. Bei der Analyse gab er auf die nachstehende Formel stimmende Zahlen:

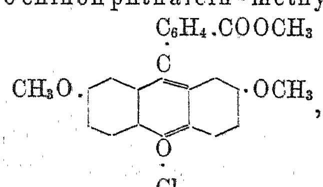


Ber. CH_3 8.86, Cl 14.00, Sn 11.72.
Gef. » 8.82, 8.04, » 14.01, » 12.36.

Das Salz wird von kaltem Wasser allmählich, von warmem rascher entfärbt; auch Alkalien und Alkohol entfärben es schnell. In allen diesen Fällen tritt Verseifung unter Rückbildung des lactoiden Dimethylesters ein, der durch seinen Schmelzpunkt identifiziert wurde.

Das

Dimethyl-hydrochinonphthalein-methylester-chlorid,



bildet sich bereits beim Durchleiten von trocknem Salzsäuregas durch Methylalkohol, in welchem der lactoide Dimethylester des Hydro-

chinonphthaleins suspendiert ist; vollständig wird die Esterifizierung allerdings nur dann, wenn man gleichzeitig ein wasserentziehendes Mittel hinzugibt. Die sich unter diesen Bedingungen bildende dunkelrote Lösung lieferte beim Eingießen in Wasser oder konzentrierte Salzsäure eine gefärbte Flüssigkeit, aus der das Produkt infolge seiner großen Löslichkeit nicht isoliert werden konnte. Schließlich gelang aber die Abscheidung des Esters unter Zuhilfenahme des Chlorzink-Doppelsalzes, das zwar in Wasser ebenfalls erheblich löslich ist, aus einer solchen Lösung aber durch Sättigen derselben mit Salz gefällt werden kann. Wir arbeiteten demgemäß wie folgt: 2 g des Dimethylesters wurden in 40 ccm Methylalkohol suspendiert, 100-prozentige Schwefelsäure hinzugefügt und unter Erwärmen auf dem Wasserbade Chlorwasserstoff durch das Gemisch geleitet. Nach ungefähr zweistündigem Erhitzen blieb das dunkelrote Liquidum über Nacht stehen und wurde dann in eine gesättigte Kochsalzlösung eingegossen. Von kleinen Mengen eines bräunlichen Niederschlages wurde abfiltriert und hiernach das rote Filtrat, welches das Esterchlorid enthielt, mit einer starken Lösung von Chlorzink versetzt. Hierbei schied sich das orangerote Zinkdoppelsalz aus, das zuerst mit Salzlösung und dann mit einer beschränkten Menge Wasser ausgewaschen wurde. Das so erhaltene Produkt (Präparate aus mehreren Einzelversuchen) gab nach dem Trocknen im Exsiccator bei der Analyse die folgenden Resultate:

$[C_{19}H_{10}OCl(OCH_3)_2(COOCH_3)]_2.ZnCl_2$.

Ber. CH_3 9.40, Zn 6.79, Cl 14.83.

Gef. » 9.70, 9.02, » 7.50, 7.54, » 14.46, 14.42, 14.48, 14.43.

Das Doppelsalz wird von kaltem Wasser leicht aufgenommen unter Bildung einer orangefarbenen Lösung von ziemlicher Beständigkeit. Auf Zusatz von Alkalien entfärbt sich die Flüssigkeit momentan, und es fällt der lactoide Dimethylester aus, der durch seinen Schmelzpunkt identifiziert werden kann.

Die leichte Löslichkeit dieses Trimethylderivats in Wasser und seine im Vergleich zu der geringen Beständigkeit des entsprechenden Phenolphthaleinderivates erhebliche Stabilität sprechen sehr zugunsten der weiter oben gemachten Annahme, daß es sich hier um Oxoniumsalze und Verbindungen von orthochinoider Struktur handelt; im übrigen läßt sich auch kaum eine andere Formel aufstellen, die mit den experimentellen Ergebnissen genügend im Einklang steht. Gibt man dies als richtig zu, so folgt zweifellos eine analoge Konstitution auch für die anderen gefärbten Derivate der beiden Phthaleine. Auch erkennt man klar, daß ein enger Parallelismus zwischen den Estern und Salzen dieser Phthaleine und denen des Fluoresceins besteht, und daß kein

Grund mehr vorhanden ist, die chinoide Struktur in dem ersten Fall zu verwerfen, während man sie in dem letzteren annimmt, oder auch das Eintreten tautomerer Umwandlungen in der ersten Reihe in Zweifel zu stellen, während man es in der zweiten Reihe zugibt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Leeds, Universität, Abteilung für Farbenchemie und Färberei.

---

533. A. Ladenburg: Noch ein Wort über das Isoconiin. 14. Mitteilung über den asymmetrischen Stickstoff[1]).

(Eingegangen am 1. August 1907.)

Mein Assistent Hr. Dr. Löffler hat in seiner Habilitationsschrift u. a. gezeigt, daß durch Wasserentziehung aus dem Conhydrin eine Base gewonnen wird, die er aus verschiedenen triftigen Gründen als Allylpiperidin betrachtet und die in Bezug auf Siedepunkt und Eigenschaften ihrer Salze große Ähnlichkeit mit Coniin zeigt, die sich aber durch ihr Reduktionsvermögen dem Permanganat gegenüber, durch ihr viel höheres optisches Drehungsvermögen und auch durch ihre Zusammensetzung von diesem unterscheidet. Merkwürdig ist, daß diese Base durch Natrium und Alkohol nicht verändert wird.

Löffler stellte nun die Ansicht auf, bei der Synthese des Coniins aus Allylpyridin könnten sich kleine Mengen von Allylpiperidin bilden, welche dem synthetischen Coniin beigemengt seien und das höhere Drehungsvermögen desselben dem natürlichen Coniin gegenüber veranlassen.

Obgleich mein synthetisches Coniin in schwefelsaurer Lösung auf Permanganat nur wenig energischer einwirkte als natürliches Coniin (sie reduzierte den ersten Tropfen Permanganat sofort, dann aber langsam), so schien es mir doch notwendig, um jeden Einwand gegen die Existenz des Isoconiins zu zerstören, dieses in einer Weise zu gewinnen, welche das Auftreten von Allylpiperidin ausschließt. Eine solche Methode ist bekannt, und ich habe sie früher angewandt, um Tropin in Tropan zu verwandeln[2]). Sie besteht in der Behandlung des Alkins

---

[1]) Die früheren Abhandlungen finden sich in diesen Berichten: **26**, 854 [1893]; **27**, 853, 858, 859, 3062 [1894]; **28**, 163 [1895]; **29**, 422, 2706, 2710 [1896]; **30**, 1582 [1897]; **34**, 3416 [1901]; **36**, 3694 [1903]; **37**, 3688 [1904]; **39**, 2486 [1906].

[2]) Ann. d. Chem. **217**, 74 und diese Berichte **16**, 1408 [1883].

mit Jodwasserstoff + Phosphor und Reduktion des erhaltenen Jodhydrats der jodierten Base durch Zinkstaub. Ich habe jetzt diese Methode benutzt zur Darstellung von synthetischem Coniin.

Zunächst wurde in der früher schon beschriebenen Weise[1]) Methyl-picolyl-alkin dargestellt.

100 g dieser Base, deren Siedepunkt bei 123—127° unter 29 mm Druck lag, wurden in 13 Röhren verteilt, mit der fünffachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure und 1—2 g roten Phosphors versetzt, 10 Stunden lang auf 125° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde dann unter Benutzung von wenig Wasser in ein großes, starkwandiges Elementenglas geschüttet und unter starker Kühlung und beständigem Rühren 300 g Zinkstaub langsam eingetragen, wozu etwa 4 Stunden erforderlich waren. Nach etwa 16 Stunden hatte die Wasserstoffentwicklung aufgehört, und nun wurde verdünnte Salzsäure in kleinen Portionen zugesetzt, bis das Zink vollständig gelöst war, was etwa 48 Stunden in Anspruch nahm. Die Flüssigkeit wurde alsdann vorsichtig mit Natron übersättigt und ein lebhafter Dampfstrom hindurch geleitet, bis das entstandene Propyl-pyridin vollständig übergegangen war. Dieses schied sich in der Vorlage als ein auf Wasser schwimmendes Öl ab, wurde davon nach Auflösen von etwas Kali getrennt und über festem Kali getrocknet. Bei der fraktionierten Destillation wurden 56 g von 167.5—170°, 13 g von 170—175° und 4 g von 175—190° siedend erhalten. Der Hauptsache nach war also Propylpyridin entstanden, und namentlich die Hauptfraktion, die bei der weiteren Verarbeitung allein benutzt wurde, konnte als nahezu reines Conyrin angesehen werden. Dem entsprechend entfärbte sie in schwefelsaurer Lösung Permanganat nur schwach und langsam[2]).

Diese 56 g Propylpyridin wurden nach meiner Methode mittels Natrium und Alkohol reduziert und so 42 g von bei 166—168° siedendem Propyl-piperidin erhalten.

Dieses wurde durch Weinsäure wie früher gespalten und das direkt gewonnene Bitartrat dreimal umkrystallisiert. Aus einem Teil des Salzes wurde die Base hergestellt und ihr Drehungswinkel im halben Dezimeterrohr zu 7.45° bestimmt. Der übriggebliebene Teil des Bitartrats wurde abermals umkrystallisiert, wieder in Base verwandelt, und jetzt der Drehungswinkel im halben Dezimeterrohr zu

---

[1]) Diese Berichte **39**, 2486 [1907].

[2]) Die wenigen Prozente Allylpyridin, die es enthalten konnte, waren unschädlich, da Allylpyridin bei der Reduktion, wie meine früheren Versuche gelehrt haben, fast ausschließlich Propylpiperidin liefert, worauf weiter unten noch zurückzukommen ist.

7.55° bestimmt. Daraus berechnet sich das Drehungsvermögen des synthetischen Coniins bei 18.5° zu

$$[\alpha_D] = 17.85^0,$$

wenn man die früher gefundene Dichte von 0.8458 zugrunde legt. Dieses synthetische Coniin betrachte ich als stereomer mit natürlichem *d*-Coniin, dessen Drehungsvermögen wiederholt zu

$$[\alpha_D] = 15.6^0$$

gefunden wurde. Es ist eben reines Isoconiin und enthält kein Allylpiperidin, da es in schwefelsaurer Lösung Permanganat nur sehr langsam angreift, so daß dasselbe nach 1 Stunde noch deutlich zu sehen war. Dagegen muß ich zugegeben, daß das in der letzten Abhandlung[1]) beschriebene Isoconiin, welches nach der 2. Methode dargestellt war, d. h. aus dem Gemenge von Allylpyridin und Chlorpropylpiperidin, wie man es direkt aus Methylpicolylalkin und Salzsäure gewinnt, wahrscheinlich kleine Mengen von Allylpiperidin enthielt, denn es zeigte ein wesentlich höheres Drehungsvermögen von

$$[\alpha_D] = 19.2^0$$

und reduziert momentan kleine Mengen von Permanganat (s. o.).

Andererseits aber glaube ich eine solche Annahme nicht machen zu müssen für das nach meiner ersten Methode, d. h. durch Reduktion von reinem Allylpyridin dargestellte synthetische Coniin, da es nur ein Drehungsvermögen von

$$[\alpha_D] = 18.3^0,$$

also nicht wesentlich höher, als ich jetzt gefunden habe, zeigt[2]), und da es ferner dasselbe spezifische Gewicht, dieselbe letale und aletale Dosis wie natürliches Coniin besitzt, und da das daraus gewonnene Conyrin ein Platinsalz liefert mit demselben Schmelzpunkt, wie das aus natürlichem Coniin hergestellte Conyrinplatin[3]).

Immerhin erscheint mir die jetzt angegebene Methode zur Gewinnung von synthetischem Coniin als die beste.

Schließlich sage ich meinem Privatassistenten Sobecki, der mich bei dieser Arbeit wesentlich unterstützte, freundlichen Dank.

---

[1]) Diese Berichte **39**, 2486 [1906].

[2]) Diese Berichte **27**, 3066 [1894].

[3]) Diese Berichte **26**, 854 [1893]. Von dieser Base besitze ich leider keine Probe mehr, um ihr Verhalten gegen Permanganat feststellen zu können.

534. W. Dieckmann und Heinrich Kämmerer: Über das Verhalten der Blausäure gegen Phenylisocyanat. (II. Mitteilung[1]).)

[Mitteilung a. d. chem. Laborat. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 5. August 1907.)

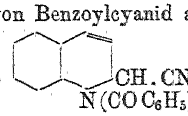
Blausäure und Phenylisocyanat vereinigen sich, wie vor einiger Zeit von uns gezeigt wurde[1]), in Gegenwart von Spuren alkalischer Kondensationsmittel[2]) unter Bildung von Cyan-formanilid ($CN.CO.NH.C_6H_5$), das leicht mit einem zweiten Molekel Phenylisocyanat zum 1.3-Diphenyl-parabansäure-4-imid[3]) zusammentritt:

$$HCN + CO:N.C_6H_5 \rightarrow NC.CO.NH.C_6H_5 + CO:N.C_6H_5$$

$$\rightarrow OC\begin{cases} N(C_6H_5).CO \\ N(C_6H_5).C:NH \end{cases}$$

---

[1]) Vergl. I. Mitteilung, diese Berichte **38**, 2977 [1905]. Bei der Niederschrift dieser Mitteilung wurde leider versäumt, darauf hinzuweisen, daß vor allem G. Bredig und Ernst Stern (Ztschr. f. Elektochem. **10**, 582 [1904] und Ztschr. f. physikal. Chem. **50**, 513 [1905]) am Beispiel der Benzoinbildung eine exakte und quantitative Bearbeitung der »Cyanionen-katalyse« gegeben haben.

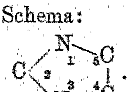
[2]) Den früheren Angaben ist noch nachzutragen, daß ebenso wie Pyridin auch Chinolin als Katalysator die Vereinigung von Blausäure und Phenylisocyanat zu Cyanformanilid zu vermitteln vermag. Bei dem Versuch, Chinolin auch bei der Darstellung von Benzoylcyanid aus Blausäure und Benzoylchlorid an Stelle des Pyridins (Claisen, diese Berichte **31**, 1024 [1898]) zu verwenden, entstand neben Benzoylcyanid in reichlicher Menge das von Reissert (diese Berichte **38**, 1610 [1905]) bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf wäßrige Cyankaliumlösung erhaltene Additionsprodukt von Benzoylcyanid an Chinolin (1-Benzoyl-2-cyan-1.2-dihydrochinolin), 

vom Schmp. 154—155°.

0.1566 g Sbst.: 0.4522 g CO_2, 0.0684 g H_2O. — 0.1556 g Sbst.: 16.0 ccm N (16°, 720 mm).

$C_{17}H_{22}ON_2$. Ber. C 78.41, H 4.65, N 10.79.
Gef. » 78.75, » 4.85, » 11.37.

[3]) In Anlehnung an die von E. Fischer (diese Berichte **30**, 577 [1897]; **32**, 448 [1899]) vorgeschlagene Nomenklatur der Purinderivate empfiehlt es sich, die Kohlenstoff- und Stickstoffatome der Parabansäure mit den Zahlen 1—5 zu bezeichnen nach dem Schema:



1.3-Diphenylparabansäure-4-imid[1]) wird, wie schon früher erwähnt, durch Einwirkung von Natriumäthylat unter Aufspaltung und Wiederschließung des Parabansäureringes in das isomere 1-Phenyl-parabansäure-2-phenylimid (asymmetrisches Oxalyl-diphenyl-guanidin) umgelagert:

$$OC{<}\begin{array}{l}N(C_6H_5).CC\\ N(C_6H_5).C{:}NH\end{array} \longrightarrow C_6H_5.N{:}C{<}\begin{array}{l}N(C_6H_5).CO\\ NH\text{——}CO\end{array}.$$

Eine analoge Isomerisierung haben wir auch beim *symm.* Oxalyl-diphenyl-guanidin (Melanoximid, 1.3-Diphenylparabansäure-2-imid) festgestellt, das unter der Einwirkung von Natriumalkoholat ebenfalls in asymmetrisches Oxalyldiphenylguanidin (1-Phenyl-parabansäure-2-phenylimid) übergeht:

$$HN{:}C{<}\begin{array}{l}N(C_6H_5).CO\\ N(C_6H_5).CO\end{array} \longrightarrow C_6H_5.N{:}C{<}\begin{array}{l}N(C_6H_5).CO\\ NH\text{——}CO\end{array}.$$

Daß dem Umlagerungsprodukt die Konstitution des 1-Phenyl-parabansäure-2-phenylimids zukommt, ergibt sich daraus, daß es stark saure Eigenschaften besitzt, durch Säuren in Phenyl-parabansäure und Anilin gespalten wird und identisch ist mit dem Kondensationsprodukt von Oxalester mit Diphenyl-guanidin:

$$H_5C_6.N{:}C{<}\begin{array}{l}NH.C_6H_5\\ NH_2\end{array} + \begin{array}{l}H_5C_2OOC\\ H_5C_2OOC\end{array}$$

$$= C_6H_5.N{:}C{<}\begin{array}{l}N(C_6H_5).CO\\ NH\text{——}CO\end{array} + 2\,C_2H_5.OH.$$

Analog dem Diphenylguanidin kondensiert sich auch Phenyl-harnstoff unter der Einwirkung von Natriumäthylat mit Oxalester unter glatter Bildung von Phenyl-parabansäure:

$$OC{<}\begin{array}{l}NH.C_6H_5\\ NH_2\end{array} + \begin{array}{l}H_5C_2OOC\\ H_5C_2OOC\end{array} = OC{<}\begin{array}{l}N(C_6H_5).CO\\ NH\text{——}CO\end{array} + 2\,C_2H_5.OH.$$

Das schon in unserer ersten Mitteilung erwähnte Einwirkungsprodukt von Phenylisocyanat auf Cyanformanilid resp. 1.3-Diphenyl-parabansäure-4-imid — das Endprodukt der Einwirkung von Phenyl-

---

[1]) Das Gesamtverhalten des aus HCN und $2\,CO{:}N.C_6H_5$ gebildeten Produkts wird nur durch die Formulierung als 1.3-Diphenylparabansäure-4-imid, nicht aber durch die früher von uns (diese Berichte **38**, 2980 [1905]) daneben diskutierte Formulierung als $CN.CO.N(C_6H_5).CO.NH.C_6H_5$ gedeutet (s. unten).

isocyanat auf Blausäure — hat sich als Carbanilid des 1.3-Diphenylparabansäure-4-imids erwiesen:

$$OC<\begin{matrix} N(C_6H_5).CO \\ N(C_6H_5).\dot{C}:NH \end{matrix} + CO:N.C_6H_5$$

$$= OC<\begin{matrix} N(C_6H_5).CO \\ N(C_6H_5).\dot{C}:N.CO.NH.C_6H_5 \end{matrix}.$$

Gemäß dieser Konstitution wird es durch Einwirkung von Säuren in Diphenylparabansäure und Phenylharnstoff gespalten [1]). Beide Spaltungsprodukte konnten bei der schon in der Kälte erfolgenden Spaltung mit Salzsäure leicht nachgewiesen werden. Dagegen war bei der Spaltung mit Essigsäure, die erst nach längerem Kochen beendet ist, unter den Spaltungsprodukten Phenylharnstoff nicht nachweisbar [2]). Besondere Versuche zeigten dann, daß Phenylharnstoff beim Kochen mit Essigsäure allmählich unter Bildung von Diphenylharnstoff, Ammoniak, Anilin resp. Acetanilid und Kohlensäure gespalten wird und einen analogen Zerfall schon beim Kochen mit Wasser erfährt.

Experimetelles.

Umlagerung des 1.3-Diphenyl-parabansäure-4-imids in 1-Phenyl-parabansäure-2-phenylimid.

Fein gepulvertes 1.3-Diphenylparabansäure-4-imid liefert beim Übergießen mit der molekularen Menge alkoholischer Natriumalkoholatlösung unter Wärmeentwicklung eine gelbgefärbte Lösung, die allmählich beim Stehen in der Kälte, schneller beim Erwärmen einen hellgelben Niederschlag abscheidet. Essigsäure fällt aus der wäßrigen Lösung dieses Niederschlages asymmetrisches Oxalyldiphenylguanidin (1-Phenylparabansäure-2-phenylimid), das durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder besser verdünnter Essigsäure in kleinen, farblosen Prismen vom Schmp. 225° erhalten wird.

0.1528 g Sbst.: 22.6 ccm N (21°, 726 mm).

$C_{15}H_{11}O_2N_3$. Ber. N 15.85. Gef. N 16.06

Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Aceton und heißem Eisessig.

---

[1]) Aus der Bildung von Phenylharnstoff bei der Spaltung des Carbanilids folgt, daß dem Produkt aus $HCN + 2CO:N.C_6H_5$ die früher neben der Formel des 1.3-Diphenylparabansäure-4-imids diskutierte Konstitution $NC.CO.N(C_6H_5).CO.NH.C_6H_5$ nicht zukommt, da das aus diesem ableitbare Carbanilid $NC.CO.N(C_6H_5).CO.N(C_6H_5).CO.NH.C_6H_5$ bei der Spaltung nicht Phenylharnstoff liefern kann.

[2]) Vergl. Pinner, diese Berichte 23, 2923 [1890] über die analoge Beobachtung bei der Spaltung von Dicarbaniliden der Amidine.

1-Phenylparabansäure-2-phenylimid zeigt stark saure Eigenschaften und wird im Gegensatz zum isomeren 1.3-Diphenylparabansäure-4-imid aus den Lösungen seiner Alkalisalze durch Kohlensäure nicht abgeschieden.

Beim Verreiben mit überschüssiger, konzentrierter Salzsäure geht es in Lösung. Aus dieser Lösung wird nach längerem Stehen in der Kälte oder kurzem Erwärmen durch Zusatz von Wasser Monophenylparabansäure in farblosen Krystallblättchen abgeschieden, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser oder stark verdünntem Alkohol bei 209—210° schmelzen. Im Filtrat wurde Anilin nachgewiesen.

0.1522 g Sbst.: 20.2 ccm N (15°, 725 mm).

$C_9H_6O_3N_2$. Ber. N 14.74. Gef. N 14.82.

Die gleiche Spaltung kann durch kurzes Kochen des asymmetrischen Oxalyldiphenylguanidins mit alkoholischer Salzsäure erzielt werden.

Umlagerung von Melanoximid[1]) (symmetrisches Oxalyl-diphenyl-guanidin, 1.3-Diphenyl-parabansäure-2-imid) in asymmetrisches Oxalyl-diphenyl-guanidin (1-Phenyl-parabansäure-2-phenylimid).

Diese Umlagerung vollzieht sich bei der Einwirkung von Natriumalkoholat unter ganz gleichen Bedingungen und Erscheinungen wie

---

[1]) Bei der Darstellung des Melanoximids aus Diphenylguanidincyanid wurden einige Beobachtungen gemacht, die zur Ergänzung der Angaben A. W. Hofmanns angeführt seien. Das nach der Vorschrift A. W. Hofmanns (Ann. d. Chem. **67**, 159; **74**, 1) aus Diphenylguanidin und Cyangas gewonnene Diphenyl-guanidincyanid (1.3-Diphenyl-parabansäure-2.4.5-triimid) wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 174° erhalten, während Hofmann (diese Berichte **2**, 688 [1869]) den Schmp. 154° angibt.

0.1845 g Sbst.: 0.4636 g CO_2, 0.0853 g H_2O. — 0.2178 g Sbst.: 56.2 ccm N (24°, 701 mm).

$C_{15}H_{13}N_5$. Ber. C 68.44, H 4.94, N 26.62.
Gef. » 68.53, » 5.14, » 26.62.

Die Überführung des Diphenylguanidincyanids in Melanoximid gelingt glatt durch Erwärmen mit verdünnter Essigsäure. Aus der resultierenden, intensiv gelb gefärbten Lösung scheidet sich das Melanoximid in mikroskopisch kleinen, gelben Krystallnadeln aus, die, wie bisher nicht angegeben, unscharf bei 225° schmelzen.

0.1265 g Sbst.: 0.3138 g CO_2, 0.0500 g H_2O. — 0.1100 g Sbst.: 15.9 ccm N (17°, 721 mm).

$C_{15}H_{11}O_2N_3$. Ber. C 67.92, H 4.15, N 15.85.
Gef. » 67.65, » 4.39, » 15.90.

die vorbeschriebene. Das Umlagerungsprodukt erweist sich durch Verhalten, Mischprobe und Spaltbarkeit (in Anilin und Phenylparabansäure) als asymmetrisches Oxalyldiphenylguanidin.

Kondensation von Diphenyl-guanidin mit Oxalester zu 1-Phenyl-parabansäure-2-phenylimid.

Molekulare Mengen Diphenylguanidin und Oxalester wurden mit alkoholischem Natriumalkoholat (ca. 1½ Mol.) versetzt und die resultierende Lösung nach einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder kurzem Erwärmen mit verdünnter Essigsäure gefällt. Das aus Alkohol oder verdünnter Essigsäure in farblosen Krystallen vom Schmp. 225° erhaltene Kondensationsprodukt erwies sich als 1-Phenylparabansäure-2-phenylimid.

0.1537 g Sbst.: 22.6 ccm N (18°, 716 mm).

$C_{15}H_{11}O_2N_3$. Ber. N 15.85. Gef. N 15.98.

Bei der Titration mit Phenolphthalein als Indicator brauchten 0.2232 g zur Neutralisation 8.5 ccm $^1/_{10}$-*n*. KOH (ber. f. $C_{15}H_{11}O_2N_3$ 8.43 ccm).

Kondensation von Phenyl-harnstoff mit Oxalester zu Phenyl-parabansäure.

Ein Gemisch molekularer Mengen Phenylharnstoff und Oxalester liefert beim Übergießen mit einer gesättigten Lösung von Natriumalkoholat (ca. 1 Mol.) in Alkohol eine zunächst klare Lösung, die nach kurzer Zeit zu einem Brei farbloser Krystalle von phenylparabansaurem Natrium erstarrt. Die durch Zerlegung des Natriumsalzes durch verdünnte Salzsäure erhaltene Phenylparabansäure krystallisiert aus Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmp. 209—210°.

0.1154 g Sbst.: 16.0 ccm N (20°, 714 mm).

$C_9H_6O_3N_2$. Ber. N 14.74. Gef. N 14.88.

Titration: 0.1376 g Sbst. brauchen zur Neutralisation (Indicator Phenolphthalein) 7.3 ccm $^1/_{10}$-*n*. KOH (ber. 7.25 ccm).

Einwirkung von Phenylisocyanat auf Cyan-formanilid resp. 1.3-Diphenyl-parabansäure-4-imid: Carbanilid des 1.3-Diphenyl-parabansäure-1-imids.

Wird 1.3-Diphenylparabansäure-4-imid mit Phenylisocyanat (1 Mol.) auf etwa 120° erhitzt, so erstarrt die zunächst entstehende klare Lösung nach kurzer Zeit zu einer festen, farblosen Masse. Das durch Umkrystallisieren aus Aceton-Alkohol-Gemisch in farblosen, mikroskopischen Nadeln vom Schmp. 233° erhaltene Reaktionsprodukt ist nach Analyse und Verhalten als Carbanilid der 4-Imino-1.3-diphenylparabansäure anzusprechen.

0.1551 g Sbst.: 0.3905 g CO_2, 0.0600 g H_2O. — 0.1552 g Sbst.: 0.3897 g CO_2, 0.0615 g H_2O. — 0.1238 g Sbst.: 16.6 ccm N (13°, 723 mm).

$C_{22}H_{16}O_3N_4$. Ber. C 68.75, H 4.17, N 14.58.
Gef. » 68.71, 68.48, » 4.30, 4.40, » 15.06.

Das gleiche Produkt entsteht auch beim Erhitzen von Cyanform-anilid mit Phenylisocyanat (2 Mol.). Das Carbanilid löst sich ziemlich leicht in Aceton, während es in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln außerordentlich schwer löslich ist. Von Eisessig wird es in der Siedehitze ziemlich reichlich aufgenommen und krystallisiert nach kurzem Erhitzen aus der Lösung fast unverändert wieder aus, wird aber bei längerem Erhitzen mit Eisessig unter Bildung von Diphenylparabansäure völlig gespalten. Aus der längere Zeit (etwa 1 Stunde) zum Sieden erhitzten Eisessiglösung, aus der sich beim Erkalten kein unverändertes Carbanilid abscheidet, wird durch Zusatz von Wasser ein reichlicher Niederschlag gefällt, aus dem durch Umkrystallisieren aus Alkohol Diphenyl-parabansäure (identifiziert durch Schmp. 204° und Mischprobe) erhalten wurde. Die verdünnt essigsaure Lauge, in der Anilin und Ammoniak nachweisbar ist, hinterläßt beim Eindampfen eine geringe Menge Acetanilid (Schmp. 112°), aber keine nachweisbaren Mengen Phenylharnstoff.

Konzentrierte wäßrige Salzsäure greift das unlösliche Carbanilid nicht an. Eisessig-Salzsäure dagegen löst es leicht auf, und die entstehende Lösung scheidet nach einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur auf Zusatz von Wasser Diphenylparabansäure in fast berechneter Menge aus, während die Lauge beim Eindampfen auf dem Wasserbad einen Rückstand hinterläßt, aus dem durch Umkrystallisieren aus Wasser reiner Phenyl-harnstoff (Schmp. 146° und Mischprobe) gewonnen wird.

Versuche über die Spaltung des Phenyl-harnstoffs beim Kochen mit Säuren und Wasser.

Phenylharnstoff wird beim Eindampfen seiner Lösungen in Essigsäure oder Salzsäure auf dem Wasserbad größtenteils unverändert wiedergewonnen und erleidet eine nur geringfügige Spaltung unter Bildung von Anilin. Bei längerem Kochen solcher Lösungen tritt völliger Zerfall des Phenylharnstoffs ein:

1 g Phenylharnstoff wurde mit 10 ccm 50-prozentiger Essigsäure am Rückflußkühler gekocht, wobei die sogleich beginnende Kohlensäureentwicklung erst nach etwa 15 Stunden beendet war. Es resultierten, neben wenig Anilin und Acetanilid, ca. 0.65 g Diphenylharnstoff (etwa 83 % der theoretisch möglichen Menge). Kochen mit Eisessig bewirkt den gleichen Zerfall in kürzerer Zeit.

Beim Kochen mit einem geringen Überschuß verdünnter Salzsäure trat ein etwa 8 Stunden unter Kohlensäureentwicklung andauernder Zerfall ein, der zu völliger Spaltung in Salmiak und Anilinchlorhydrat neben Spuren von Diphenylharnstoff führte.

Zerfall des Phenylharnstoffs unter Kohlensäureentwicklung und Bildung von Diphenylharnstoff tritt schon beim Kochen mit Wasser ein: Beim Kochen von 1 g Phenylharnstoff mit 10 ccm Wasser am Rückflußkühler schien die Kohlensäureabspaltung nach ca. 15 Stunden beendet zu sein. Es waren ca. 0.3 g Diphenylharnstoff (ca. 40 % der theoretisch möglichen Menge) gebildet, während aus der freies Anilin und Ammoniak enthaltenden Lauge beim Eindampfen etwa 0.4 g Phenylharnstoff unverändert zurückgewonnen wurden.

---

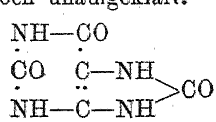
535. Julius Tafel und Percy Alfred Houseman: Zur Kenntnis des Isopurons.

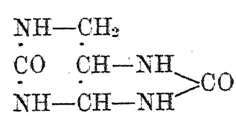
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

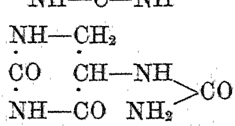
(Eingegangen am 12. August 1907.)

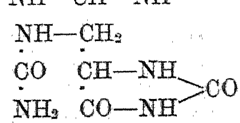
Unter den Produkten der elektrolytischen Reduktion der Harnsäure (I) hat Tafel[1]) neben Puron und Tetrahydroharnsäure ein Isomeres des ersteren aufgefunden, das Isopuron, welches auch künstlich aus dem Puron durch Umlagerung gewonnen werden konnte, während die umgekehrte Umwandlung nicht gelang.

Für das Puron darf nach seiner Entstehungsweise und seinem Verhalten bei der Barytspaltung die Formel II als sichergestellt gelten, und auch für die Tetrahydroharnsäure[2]) lassen die bisherigen Versuchsresultate nur die Wahl zwischen den Formeln III und IV. Dagegen ist das Wesen der eigentümlichen Isomerie zwischen Puron und Isopuron noch unaufgeklärt.

I. 

II. 

III. 

IV. 

Wir haben nun zunächst das Molekulargewicht von Puron und Isopuron in wäßriger Lösung bestimmt und der Formel

---

[1]) Diese Berichte **34**, 258 [1901]. [2]) Diese Berichte **34**, 1181 [1901].

$C_5H_8O_2N_4$ entsprechend gefunden. Weiter haben wir das reaktionsfähige Isopuron abgebaut, und wenn auch die bis jetzt gewonnenen Resultate eine endgültige Entscheidung der Konstitutionsfrage nicht zulassen, so wollen wir doch über dieselben berichten, weil der Eine von uns (Houseman) sich weiterhin nicht mehr an der Arbeit beteiligen kann.

Schon früher wurde hervorgehoben, daß das Isopuron im Gegensatz zum Puron ungesättigten Charakter hat und z. B. Brom gierig aufnimmt. Dasselbe geschieht mit Jod, und zwar werden von beiden 2 Atome pro Molekül verbraucht. Es läßt sich darauf eine jodometrische Bestimmung des Isopurons gründen, welche uns bei der Ausarbeitung eines Trennungsverfahrens für die Produkte der elektrolytischen Reduktion der Harnsäure (Puron, Isopuron und Tetrahydroharnsäure) unersetzliche Dienste geleistet hat.

Aus der mit Brom gesättigten, wäßrigen Lösung des Isopurons haben wir ein Isomeres der Tetrahydroharnsäure abgeschieden[1]), welches sich also nach der Gleichung bildet:

$$C_5H_8O_2N_4 + H_2O + 2\,Br = C_5H_8O_3N_4 + 2\,HBr.$$

Wir nennen den Körper bis auf weiteres Isotetrahydroharnsäure.

Wird die bromierte Lösung des Isopurons in geeigneter Weise mit Baryt behandelt, so entsteht ein wasserunlösliches Bariumsalz der Zusammensetzung $C_4H_6O_4N_2Ba$, welches mit Säuren ein Isomeres des Uracils $C_4H_4O_2N_2$ liefert. Aus der Mutterlauge des schwer löslichen Bariumsalzes läßt sich neben Harnstoff ein weiterer Körper der gleichen Zusammensetzung $C_4H_4O_2N_2$ isolieren. Wir bezeichnen die beiden Substanzen mit α- und β-Isouracil. Ihre Bildung aus Isopuron erfolgt nach der schematischen Gleichung:

$$C_5H_8O_2N_4 + O = C_4H_4O_2N_2 + CO(NH_2)_2.$$

Keine der beiden Substanzen ist mit dem Uracil oder dem Pyruvin-ureid[2]) gleicher Zusammensetzung identisch, und auch unter einander zeigen sie große Verschiedenheiten. Das β-Isouracil ist ein sehr beständiger Körper und anscheinend ein Keton, so daß uns für dasselbe die Formel V wahrscheinlich erscheint.

NH—CH₂   NH—CH   N——CH

V. CO CO   VI. CO C(OH)   VII. C(OH) C(OH).

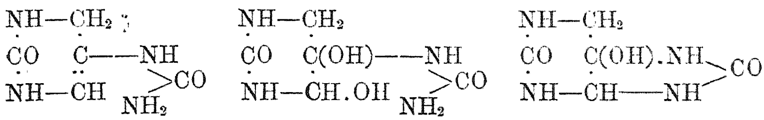
N══CH   N══CH   N══CH

[1]) Nach neuen Versuchen, bei denen mich in ausgezeichneter Weise Hr. Dr. Zechentmayer unterstützt hat, ist das primäre Produkt der Einwirkung von Brom ein Körper der Zusammensetzung $C_5H_{10}O_4N_4$, aus dem die Isotetrahydroharnsäure erst durch Wasserabspaltung sich bildet. Tafel.

[2]) Grimaux, Ann. Chim. Phys. [5] 11, 377.

Das α-Isouracil dagegen ist ziemlich labil; es ist viel stärker sauer als das β-Produkt und zeigt eine ähnliche Eisenchloridreaktion wie das Isopuron. Von den wenigen, überhaupt in Betracht kommenden Formeln halten wir für die wahrscheinlichsten VI oder VII, wonach das α-Isouracil als die Enolform des β-Isouracils erscheint. Der Mißerfolg der bisherigen Versuche, die beiden Isouracile in einander umzuwandeln, läßt uns jedoch diese Formeln mit allem Vorbehalt geben. Gleiches gilt für die Formel VIII, welche uns als der beste Ausdruck für unsere Kenntnisse über das Isopuron erscheint, und nach welcher die Bildung des Körpers aus Puron (II) auf

VIII. IX. X.



der Wanderung eines Wasserstoffatoms von Stellung 5 nach 9 beruht.

Als Zwischenprodukt bei der Spaltung des Isopurons in die Isouracile und Harnstoff wäre dann ein Oxydationsprodukt IX anzunehmen, und die Isotetrahydroharnsäure wäre als 5-Hydroxy-puron (X) aufzufassen.

Experimentelles.

Reduktion und Trennung der Reduktionsprodukte.

Die verwendete Harnsäure wurde uns von C. F. Böhringer & Söhne zur Verfügung gestellt, wofür wir denselben besten Dank sagen. Wir haben die Säure vor der Reduktion mehrmals durch Lösen in 7 Teilen warmer, 95-prozentiger Schwefelsäure, Filtrieren durch Asbest und Eingießen in die gleiche Menge heißes Wssser umgefällt. Zwischen diesen Operationen wurde die Säure einmal in warmer Natronlauge gelöst und mit Schwefelsäure ausgefällt. Dadurch konnte das bei der Reduktion auftretende, sehr lästige Schäumen stark herabgesetzt werden. Das Umfällen aus konzentrierter Schwefelsäure wurde so lange fortgesetzt, bis 2 g der Säure sich in 20 ccm 75-prozentiger Schwefelsäure nur mehr mit schwach brauner Färbung auflösten und bei der Reduktion im geschlossenen Apparat unter den früher[1]) sub 3 angegebenen Bedingungen (jedoch bei Zimmertemperatur) nach 5 Minuten eine Stromausbeute von ca. 40% gaben. Bei keiner käuflich bezogenen Harnsäure hat sich das erreichen lassen, um so wertvoller war uns das Entgegenkommen der genannten Firma.

Die Reduktion wurde mit je 75 g und 90 Ampère bei 14—17° in größeren, aber den früher gebrauchten[2]) ganz analog gebauten

[1]) Diese Berichte 34, 264 [1901].

[2]) Ebenda 265. Bezüglich der Einzelheiten der Apparatur sei auf die Dissertation von Houseman: Zur Kenntnis des Isopurons, Würzburg 1906, verwiesen.

Apparaten ausgeführt. (Klemmenspannung ca. 10 Volt.) Die Kühlung des Kathodenbechers sowohl, als der aus einer Bleischlange bestehenden Anode geschah durch strömenden Alkohol, welcher in Kupferkühlschlangen mit Eiskochsalzgemisch stark gekühlt wurde und durch eine gleichfalls von der obengenannten Firma überlassene, vorzüglich wirkende, durch einen Elektromotor angetriebene Zentrifugalpumpe in Zirkulation gehalten wurde.

Um dem Überschäumen der Kathodenflüssigkeit zu begegnen, haben wir mittels eines Wasserstrahlgebläses durch ein dreifach gegabeltes Rohr, dessen Gabeln von oben etwa 1 cm in den Kathodenraum gleichmäßig verteilt hineinragten, mit Ätherdampf gesättigte Luft über die Flüssigkeit geblasen, haben aber diesen Apparat erst in Tätigkeit gesetzt, wenn ein Überschäumen drohte.

Die Verarbeitung des Reduktionsprodukts geschah genau wie früher beschrieben. Die Ausbeute an krystallinischem, mit kaltem Wasser ausgezogenem Rohprodukt betrug 38 g.

Aus diesem wurde zunächst die Tetrahydroharnsäure abgeschieden und zwar am besten durch konzentriertes Ammoniak, eine Methode, welche früher schon zur quantitativen Bestimmung der vorhandenen Tetrahydroharnsäure verwendet worden ist, während damals zur Isolierung derselben 10-prozentige Natronlauge diente. Man reibt 1 Teil des Rohprodukts mit 2 Teilen konzentrierter Ammoniaklösung an, filtriert und fällt aus dem Filtrat die Tetrahydroharnsäure durch konzentrierte Salzsäure. Aus 100 g des Rohprodukts, welche 26 % Isopuron[1]) enthielten, wurden so 23.5 g fast reine, nur Spuren von Isopuron enthaltende Säure erhalten. Der Rückstand war farblos, wog 62.5 g und enthielt 39 % Isopuron. Die weitere Trennung des letzteren vom Puron wurde früher durch Umkrystallisieren aus Wasser bewerkstelligt. Viel weniger verlustreich ist es, die Substanz in der Kälte mit so viel Natronlauge zu verreiben, daß auf 1 Mol. Isopuron 2 Mol. Natron treffen. Die alkalische Lösung wird scharf abgesaugt, das Ungelöste mit wenig Eiswasser nachgewaschen und aus dem Filtrat das Isopuron mit 20-prozentiger Salzsäure gefällt. Es war 96-prozentig, seine Menge betrug aber nur $^2/_5$ des ursprünglich im Gemisch vorhandenen Isopurons. Der von Alkali nicht gelöste Teil enthielt noch 14 % des letzteren, lieferte aber bei einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser reines Puron, ebenso die Fällung mit Salzsäure reines Isopuron.

Handelt es sich ausschließlich um die Gewinnung von Isopuron, so wird das von Tetrahydroharnsäure befreite Gemenge nach der Angabe von Tafel (l. c.) mit Natronlauge behandelt, um das Puron in

---

[1]) Bestimmung s. unten.

Isopuron zu verwandeln. Dabei werden zweckmäßig nicht mehr als 15 g des Gemisches auf einmal verarbeitet, weil anderen Falles die angegebenen Bedingungen schwer einzuhalten sind, und deren scharfes Einhalten zum Gelingen notwendig ist. Wir erhielten aus 40 g des Gemisches mit 39 % Isopuron 30 g eines 95-prozentigen Produkts. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser, welches nur mit geringen Verlusten verbunden ist, ergab die Titration einen Isopurongehalt von 99.7 %.

Quantitative Bestimmung des Isopurons.

Die im Vorhergehenden erwähnten Bestimmungen wurden in folgender Weise ausgeführt: 0.1 g Substanz wurden in einem Kölbchen mit Glasstopfen mit 10 ccm warmem Wasser gelöst, abgekühlt und mit 20 ccm $^1/_{10}$-*n*-Jod-Jodkalium-Lösung versetzt. Nach dreistündigem Stehen wurde das Jod mit Thiosulfat zurücktitriert. Reines, mehrmals aus Wasser umkrystallisiertes Isopuron ergab so in zwei Versuchen 100.1 und 99.8 %.

Molekulargewicht von Puron und Isopuron.

Es wurde die Siedepunktserhöhung der wäßrigen Lösung bestimmt.

Puron.

0.994 g Sbst., 20 g Wasser: 0.150° Erhöhung. — 1.020 g Sbst., 20 g Wasser: 0.150° Erhöhung.

$C_5H_8O_2N_4$. Ber. M 156. Gef. M 172, 176.

Isopuron.

0.990 g Sbst., 20 g Wasser: 0.150° Erhöhung. — 0.690 g Sbst., 20 g Wasser: 0.130° Erhöhung. — 1.000 g Sbst., 20 g Wasser: 0.125° Erhöhung.

$C_5H_8O_2N_4$. Ber. M 156. Gef. 172, 138, 139.

Oxydation des Isopurons mit Brom.

Isotetrahydroharnsäure.

2 g Isopuron wurden in 20 ccm eiskaltem Wasser suspendiert und mit 2 g Brom in kleinen Portionen versetzt, welches sofort aufgenommen wurde. Beim Versuch, die stark saure Flüssigkeit im Vakuum abzudestillieren, tritt Schwärzung und Zersetzung ein. Es wurde daher mit ca. 3.2 g Silberoxyd die gebildete Bromwasserstoffsäure entfernt bis auf einen minimalen Rest, welcher verhindert, daß die Lösung Silber aufnimmt. Wird nun im Vakuum abdestilliert, so bleibt eine blasige, weiße, durchscheinende Masse, welche beim Übergießen mit wenig Wasser sofort zerfließt. Aus dieser Lösung scheiden sich aber beim Stehen farblose Krystalle ab. Sie wurden mehrmals

aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die lufttrockene Substanz verliert bei 100° kein Wasser[1]).

0.1724 g Sbst.: 0.2228 g CO_2, 0.0776 g H_2O. — 0.2392 g Sbst.: 0.3104 g CO_2, 0.1123 g H_2O. — 0.1574 g Sbst.: 0.2004 g CO_2, 0.0738 g H_2O. — 0.1034 g Sbst.: 29.2 ccm N (21°, 756 mm). — 0.1501 g Sbst.: 42.4 ccm N (21°, 760 mm).

$C_5H_8O_3N_4$. Ber. C 34.88. H 4.65, N 32.55.
Gef. » 35.24, 35.39, 34.72, » 5.00, 5.21, 5.21, » 32.33, 32.48.

Die Isotetrahydroharnsäure färbt sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen gegen 200° bräunlich und verkohlt dann, ohne zu schmelzen. Sie löst sich in heißem Wasser schwer und krystallisiert daraus in drusenförmig vereinigten Nädelchen. In Alkohol fast unlöslich. Die wäßrige Lösung reagiert auf Lackmus neutral, doch löst sich die Substanz in verdünntem Alkali leicht auf. In verdünnten Mineralsäuren ist sie nicht sichtlich leichter löslich, als in Wasser. Wird die Isotetrahydroharnsäure mit überschüssiger Barytlösung erhitzt, so beginnt nach einigen Minuten die Abscheidung des nachstehend beschriebenen Bariumsalzes des α-Isouracils.

α-Isouracil.

Das Bariumsalz wird zweckmäßig direkt aus der durch Bromierung des Isouracils erhaltenen sauren Lösung durch heißes Barythydrat dargestellt. Doch ist das Gelingen von der Einhaltung bestimmter Bedingungen abhängig.

2 g Isopuron werden in 30 ccm warmem Wasser gelöst, auf 0° abgekühlt und zu dem entstandenen Krystallbrei reines Brom bis zur schwachen Gelbfärbung zugegeben. Diese Flüssigkeit läßt man in eine kochende Lösung von 12 g krystallisiertem Barythydrat in 200 ccm Wasser unter Umschütteln einfließen, wobei alsbald die Abscheidung des Bariumsalzes beginnt. Zur Vervollständigung derselben wird noch 5—10 Minuten im kochenden Wasserbad erhitzt. Das Bariumsalz bildet einen schwach gelblich gefärbten, aus Nädelchen bestehenden, ziemlich voluminösen Niederschlag. Es wird noch heiß abgesaugt und mit heißem Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 2.1 g oder 58 % der theoretisch möglichen Menge.

Diese oder eine ganz ähnliche Ausbeute ist in einer großen Zahl ähnlich angestellter Versuche erhalten worden. Dagegen wird sie wesentlich schlechter und das Produkt unreiner, wenn die bromierte Lösung nicht sofort mit einem Überschuß heißen Baryts zusammentrifft. Andere, anscheinend gleichgültige Abweichungen stellen den

[1]) Die Substanz ist gleich dem α-Isouracil sehr schwer verbrennlich und liefert insbesondere bei der Stickstoffbestimmung nur dann richtige Zahlen, wenn man sie mit viel feinem Kupferoxyd mischt und eine besonders lange Schicht Kupferoxyd vorlegt.

Erfolg ganz in Frage, so wird mit Baryt anstatt der Fällung eine tief dunkle Lösung erhalten, wenn man die Bromierung bei Gegenwart von Natriumacetat oder mit einer Brom-Bromkalium-Lösung ausgeführt hat.

Das rohe Bariumsalz wurde direkt analysiert.

0.2523 g Sbst.: 20.9 ccm N (20°, 751 mm). — 0.2100 g Sbst.: 0.1730 g $BaSO_4$. — 0.2932 g Sbst.: 0.2412 g $BaSO_4$. — 0.4167 g Sbst.: 0.3440 g $BaSO_4$.

$C_4H_6O_4N_2Ba$. Ber. N 9.88, Ba 48.48.
Gef. » 9.46, » 48.50, 48.44, 48.59.

Aus dem Bariumsalz setzen Mineralsäuren das Isouracil in Freiheit, doch sind auch hier bestimmte Bedingungen einzuhalten, wenn ein reines Produkt gewonnen werden soll.

2.1 g Bariumsalz werden mit dem Glasstab an der Wandung eines stark gekühlten großen Reagenzglases verrieben, dann 20 ccm auf —10° gekühlte 2-*n*. Salzsäure zugegeben und durch Verteilen mit dem Stab eine möglichst rasche Lösung des Salzes bewirkt. Sobald diese erreicht ist, wird eine eiskalte Lösung von 6 g krystallisiertem Natriumacetat in 20 ccm Wasser zugesetzt, nach 2 Minuten der voluminöse krystallinische Niederschlag abgesaugt, sorgfältig mit Eiswasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 0.7—0.75 g. Zur Reinigung wurde das α-Isouracil nochmals in eiskalter 2 *n*-Salzsäure gelöst und mit Natriumacetat gefällt.

0.1700 g Sbst.: 0.2651 g CO_2, 0.0601 g H_2O. — 0.1240 g Sbst.: 0.1936 g CO_2, 0.0449 g H_2O. — 0.1293 g Sbst.: 27.85 ccm N (19°, 750 mm). — 0.1180 g Sbst.: 25.1 ccm N (21°, 755 mm).

$C_4H_4O_2N_2$. Ber. C 42.86, H 3.57, N 25.00.
Gef. » 42.53, 42.51, » 3.95, 4.00, » 24.40, 24.35.

Das α-Isouracil bildet, in der beschriebenen Weise frisch aus dem Baryumsalz gefällt, eine deutlich gelb gefärbte, fettglänzende, aus Nädelchen bestehende Masse, verliert aber die gelbe Farbe beim Stehen sehr rasch, so daß es schon nach einer halben Stunde fast farblos geworden ist. Bei längerem Aufbewahren tritt oberflächliche Zersetzung unter Graugrünfärbung ein. Beim Erhitzen gegen 350° verkohlt die Substanz, ohne zu schmelzen. In heißem Wasser ist das α-Isouracil ziemlich leicht löslich, die heiße Lösung ist aber wenig beständig, und eine aus heißem Wasser umkrystallisierte Substanz ist zumeist ebenso wie eine längere Zeit aufbewahrte in verdünnter Salzsäure nicht mehr löslich. Bei irgend längerem Erwärmen der wäßrigen Lösung, besonders rasch bei Gegenwart von etwas Säure tritt völlige Zerstörung unter Bildung amorpher, graugrüner, schwerlöslicher Substanzen ein. Die wäßrige Lösung reagiert auf Lackmus sauer. In verdünnten Alkalien löst sich das α-Isouracil, ebenso wie in verdünnten Mineralsäuren, viel leichter als in Wasser. Die alkalische Lösung scheint beständiger zu sein als die wäßrige.

In Alkohol und Äther ist die Substanz fast unlöslich. Doch nimmt Alkohol in Berührung mit ihr eine blaue Fluorescenz an.

Wenn man etwas α-Isouracil in wenig warmem Wasser löst, kühlt und einige Tropfen Eisenchlorid zusetzt, so entsteht eine braunviolette Färbung, welche aber in wenigen Minuten verschwindet. Durch Erwärmen mit Hydroxylaminchlorhydrat-Lösung wird das α-Isouracil rasch verändert, es entsteht eine farblose, anscheinend amorphe Substanz, deren Stickstoffgehalt sich jedoch als etwas geringer erwies als der des Isouracils, so daß sicher nicht das Oxim vorlag. Ebensowenig reagierte das Uracil in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin unter Bildung eines Hydrazons. Bei längerem Erwärmen des Isouracils mit einer alkoholischen Lösung überschüssigen Phenylhydrazins tritt Lösung ein, und beim Verdünnen mit Wasser fällt ein osazonartiges, amorphes Produkt aus, dessen Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist.

Baryumsalz des α-Isouracils. — Das Salz fällt sofort in den charakteristischen, schwach gelb gefärbten Nädelchen, wenn die alkalische oder warme, wäßrige Lösung des α-Isouracils mit Barythydratlösung versetzt wird. Es ist in heißem Wasser nur sehr schwer löslich. Die Lösung reagiert alkalisch. In Alkohol ist das Salz ganz unlöslich. Im Gegensatz zum Isouracil selbst behält das Salz beim Aufbewahren seine gelbe Färbung und scheint überhaupt durchaus beständig zu sein. Es verkohlt erst bei hoher Temperatur ohne zu schmelzen, wobei Ammoniak neben Wasser entweicht.

α-Isouracil und Brom. — α-Isouracil läßt sich mit Bromwasser scharf titrieren und nimmt dabei 2 Atome Brom pro Molekül auf. Die Lösung enthält dann reichliche Mengen Bromwasserstoff. Beim Verdunsten derselben im Vakuum bleibt ein stark rauchender, farbloser Syrup, der beim Anreiben mit Alkohol zu einer amorphen Masse erstarrt. Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, ein krystallinisches Produkt auszuscheiden.

Wird die bromierte Lösung von 0.5 g α-Isouracil mit einer Lösung von 1.3 g salzsaurem Phenylhydrazin (2 Moleküle) und 3 g krystallisiertem Natriumacetat versetzt, so färbt sich die Lösung intensiv gelb, und nach einigen Sekunden beginnt die Abscheidung eines intensiv gelben, flockigen Niederschlags. Nach mehreren Stunden betrug seine Menge 1.15 g. Das Filtrat enthielt kein Phenylhydrazin mehr und lieferte mit weiterem, essigsaurem Phenylhydrazin nur mehr ganz wenig Niederschlag. Der letztere, aus 1 Mol. Isouracil und 2 Mol. Phenylhydrazin gebildet, ist nach seinen gesamten Eigenschaften zweifellos ein Osazon. Der Körper ist in heißem Wasser kaum löslich, leicht dagegen in Alkohol und Eisessig zu goldgelben Flüssigkeiten. Die Eisessig-Lösung läßt bei Wasserzusatz das Osazon in amorphen Flocken ausfallen. Die Analysen des Produkts haben bisher keine übereinstimmenden Resultate ergeben, so daß wir zunächst von ihrer Wiedergabe absehen. Die

Bildung eines Osazons bei dem geschilderten Verfahren läßt sich mit der oben für α-Isouracil gegebenen Formel leicht verstehen.

β-Isouracil.

Die Verbindung findet sich neben Brombaryum, überschüssigem Baryt und Harnstoff in der Mutterlauge des Baryumsalzes des α-Isouracils. Letztere wird noch heiß mit Kohlensäure gesättigt, vom Bariumcarbonat filtriert und im Vakuum auf ein kleines Volumen abdestilliert. Dabei scheidet sich das β-Isouracil gemeinsam mit Bariumbromid aus, von dem es jedoch durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser (unter Zusatz von Tierkohle) leicht getrennt werden kann.

0.1361 g Sbst.: 0.2149 g CO_2, 0.0507 g H_2O. — 0.1208 g Sbst.: 26.7 ccm N (21.5°, 748 mm).

$C_4H_4O_2N_2$. Ber. C 42.86, H 3.57, N 25.00.
Gef. » 43.04, » 4.13, » 24.71.

Das β-Isouracil ist in warmem Wasser schwer löslich und krystallisiert beim Erkalten sofort aus, und zwar bei langsamem Erkalten in äußerst feinen, haarförmig gebogenen Nädelchen. Die wäßrige Lösung reagiert im Gegensatz zum α-Isouracil neutral. Von verdünntem Alkali wird die Substanz leicht aufgenommen und daraus durch Essigsäure sofort wieder gefällt. In verdünnter Salzsäure scheint sie nicht leichter löslich zu sein als in Wasser. Wird die heiße, wäßrige Lösung der Substanz mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt, so fällt sofort ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher die Bülowsche Phenylhydrazonreaktion liefert, dessen nähere Untersuchung aber noch aussteht.

Isolierung des Harnstoffs. — Die Mutterlauge des β-Isouracils enthält Harnstoff neben Brombarium. Wir haben das letztere durch Anreiben mit Silbersulfat entfernt und die rötlich gewordene Flüssigkeit im Vakuum zur Trockne abdestilliert. Der bräunliche Rückstand wurde in konzentrierter, warmer, wäßriger Lösung mit Tierkohle behandelt und dann kalt mit ausgekochter, konzentrierter Salpetersäure versetzt. Aus 4 g Isopuron wurden so 0.65 g Harnstoffnitrat erhalten.

0.1190 g Sbst.: 36.5 ccm N (22°, 745 mm).

$CH_5O_4N_3$. Ber. N 34.14. Gef. N 34.04.

536. Julius Tafel und Julius Dodt: Reduktion von Theophyllin und Paraxanthin.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 12. August 1907.)

Das Kaffein war einer der ersten amidartigen Körper, auf welche Tafel die elektrolytische Reduktion angewendet hat[1]). Später sind dann auch Xanthin[2]), 3-Methyl-xanthin, Heteroxanthin[3]) und Theobromin[4]) der Elektrolyse unterworfen worden, welche in allen Fällen zu den 6-Desoxyderivaten führte.

Bei der Untersuchung der letzteren haben sich in zwei Richtungen auffallende Unterschiede ergeben: bezüglich der Alkalilöslichkeit und bezüglich der Spaltbarkeit durch Säuren[5]). Zur Aufklärung der hierin geltenden Gesetzmäßigkeiten war es geboten, noch weitere Methyldesoxyxanthine herzustellen. Wir haben daher die leicht zugänglichen Körper Theophyllin(1.3) und Paraxanthin(1.7) reduziert.

Die erhaltenen Desoxykörper sind zweifellos analog konstituiert, wie die übrigen und sind in den äußeren Eigenschaften dem Desoxytheobromin(3.7) sehr ähnlich. Doch unterscheiden sich das Theophyllinderivat von ihm durch Alkalilöslichkeit und beide durch ihr Verhalten bei der Bromierung, wie es nach den bei Desoxykaffein gemachten Erfahrungen nicht anders zu erwarten war. Die beiden neuen Substanzen haben gleich dem letzteren die Stellung 1 besetzt. Daher liefern sie analog dem Desoxykaffein Monobrom-desoxykörper, $C_7H_9ON_4Br$, welche im krystallisierten Zustand sehr wahrscheinlich Ammoniumbromide[6]) sind. In wäßriger Lösung allerdings sind diese Salze, abweichend vom Bromdesoxykaffein, stark hydrolysiert, und die in Freiheit gesetzten Basen $C_7H_9ON_4(OH)$ zeigen kaum mehr alkalische Reaktion, sind also sowohl im festen Zustand, als auch — in der Hauptsache — in wäßriger Lösung nicht Ammoniumhydroxyde, sondern 6-Hydroxy-desoxydimethylxanthine.

---

[1]) Tafel und Baillie, diese Berichte **32**, 75, 3206 [1899].
[2]) Tafel und Ach, diese Berichte **34**, 1165 [1901].
[3]) Tafel und Weinschenk, diese Berichte **33**, 3369 [1900].
[4]) Tafel, diese Berichte **32**, 3194 [1899].
[5]) Vergl. die folgende Abhandlung. Die Spaltbarkeit der Desoxyxanthine durch Säuren ist eingehend von Rudolf Mayer untersucht worden, worüber in einem der nächsten Hefte berichtet werden wird.
[6]) Vergl. die Formulierung, diese Berichte **32**, 3207 [1899].

1.3-Dimethyl-desoxyxanthin. (Desoxytheophyllin.)

Das Theophyllin läßt sich in 30-prozentiger Schwefelsäure an präparierten Bleikathoden sehr leicht reduzieren. Bei einer Stromdichte von 12 Ampère pro qdm, Zimmertemperatur und einer Anfangskonzentration von 100 g im Liter betrug der anfängliche Nutzeffekt 92 %. Die Reaktion war nach 1½ Stunden beendet, und der Wasserstoffverbrauch war 244 ccm pro Gramm, während die Gleichung:

$$C_7H_8O_2N_4 + 4H = C_7H_{10}ON_4 + H_2O$$

226 ccm verlangt. Die farblose Reduktionsflüssigkeit wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und unter Eiskühlung mit Ammoniak neutralisiert, wobei das Desoxyprodukt farblos und in einer Ausbeute von 60 % der theoretisch möglichen Menge ausfällt. Auf die Verarbeitung der Mutterlauge haben wir verzichtet. Zur Analyse wurde die Substanz aus heißem Wasser umkrystallisiert und zwischen Papier getrocknet. Sie enthielt dann 3 Moleküle Krystallwasser, welche im Vakuum über Schwefelsäure entweichen. Die wasserfreie Substanz ist sehr hygroskopisch.

0.4210 g Sbst.: 0.1025 g Verlust im Vakuum. — 0.3645 g Sbst.: 0.0893 g Verlust bei 100°.

$C_7H_{10}ON_4, 3H_2O$. Ber. H_2O 24.5. Gef. H_2O 24.35, 24.49.

Wasserfrei: 0.1493 g Sbst.: 0.2752 g CO_2, 0.0863 g H_2O. — 0.1395 g Sbst.: 0.2577 g CO_2, 0.0824 g H_2O. — 0.1048 g Sbst.: 31.1 ccm N (20°, 756 mm). — 0.0726 g Sbst.: 22.1 ccm N (21°, 743 mm).

$C_7H_{10}ON_4$.	Ber.	C 50.60,	H 6.02,	N 33.70.
	Gef.	» 50.27, 50.38,	» 6.48, 6.62,	» 33.77, 33.85.

Das Desoxytheophyllin zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. Es färbt sich beim Erhitzen im evakuierten Röhrchen gegen 200° dunkelgelb und schmilzt zwischen 215—225°. Beim Aufbewahren an der Luft färbt es sich rasch oberflächlich gelb. Die Substanz löst sich in etwa 15 Teilen siedenden Wassers nnd etwa 4½ Teilen siedenden Alkohols. Aus der heißen wäßrigen Lösung krystallisiert die Base in starren haarfeinen Nadeln zum weitaus größten Teile wieder aus. Die wäßrige Lösung reagiert auf Lackmuspapier ganz schwach alkalisch. Von Essigester wird sie schwer aufgenommen. Viel leichter als in Wasser löst sich die Substanz in verdünnten Mineralsäuren und — im Gegensatz zum Desoxytheobromin — auch in Alkalien. Aus der letzteren Lösung wird sie durch längeres Einleiten von Kohlensäure wieder ausgefällt. In wäßrigem Ammoniak scheint sie etwas leichter löslich zu sein, als in Wasser. Sie krystallisiert aber aus der warmen wäßrigen Lösung auch bei Gegenwart überschüssigen Ammoniaks in den gleichen Nadeln wie aus reinem Wasser.

Hydrochlorid des Desoxytheophyllins. Das Salz fällt als Krystallpulver aus, wenn die alkoholische Lösung der Base mit konzentrierter Salzsäure versetzt wird.

0.4278 g Sbst.: 0.3040 g AgCl.

$C_7H_{10}ON_4.HCl$. Ber. Cl 17.49. Gef. Cl 17.56.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und liefert mit Platinchlorid ein Chloroplatinat als braungelbe, spießige Krystalle, welche sich beim Erwärmen zunäschst unzersetzt lösen und beim Abkühlen wieder erscheinen. Beim längeren Kochen aber zersetzen sie sich unter Bildung eines auch in der Siedehitze unlöslichen krystallinischen Niederschlages.

Das Pikrat fällt als ölige Trübung aus, wenn man die wäßrige Lösung des Hydrochlorides mit kaltgesättigter Pikrinsäurelösung versetzt; es krystallisiert ziemlich rasch in zu Drusen vereinigten Blättchen, welche sich in warmem Wasser ziemlich leicht auflösen.

0.1526 g Sbst.: 32.1 ccm N (18°, 770 mm).

$C_{13}H_{13}O_8N_7$. Ber. N 24.8. Gef. N 24.63.

Bromierung des Desoxytheophyllins.

Die Bromierung wurde in kalter konzentrierter Eisessiglösung mit 2 Atomgew. Brom ausgeführt und verlief unter ziemlich starker Erwärmung. Die beim Abdestillieren im Vakuum zurückbleibende Krystallmasse wurde, nach dem Verreiben mit wenig kaltem Alkohol und Absaugen des letzteren, aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert. Aus 4.8 g Ausgangsmaterial wurden 3 g des reinen Salzes gewonnen.

0.1931 g Sbst.: 0.1473 g AgBr. — 0.2025 g Sbst.: 0.1533 g AgBr.

$C_7H_9ON_4Br$. Ber. Br 32.65. Gef. Br 32.46, 32.19.

Das Brom-desoxytheophyllin ist in Wasser leicht löslich zu einer auf Lackmus stark sauer reagierenden Flüssigkeit. In heißem Alkohol und Methylalkohol ist es leicht, in kaltem schwer löslich, in Methyl- schwerer als in Äthylalkohol, in Äther, Aceton und Essigester unlöslich. Heißer Eisessig löst leicht, beim Erkalten erscheinen körnige Krystalle.

Wird die wäßrige Lösung mit einem Mol.-Gew. Natronlauge versetzt, so ist die Lösung eben neutral, und wenn konzentrierte Lösungen angewendet werden, so fällt noch während der Zugabe der Natronlauge die Base gut krystallisiert aus. Wir erhielten 72 % der theoretisch möglichen Menge. Dieses Rohprodukt ist schwach, die Mutterlauge dagegen intensiv gelb gefärbt; die letztere färbt sich durch überschüssige Natronlauge orange. Zur Analyse wurde die Substanz aus heißem Wasser umkrystallisiert und zwischen Papier getrocknet. Sie enthielt dann 2 Mol. Krystallwasser, welche im Vakuum über Schwefelsäure entwichen.

0.9194 g Sbst.: 0.1514 g Verlust im Vakuum.

$C_7H_{10}O_2N_4, 2H_2O$. Ber. H_2O 16.50. Gef. H_2O 16.47.

Wasserfrei: 0.0952 g Sbst.: 0.1598 g CO_2, 0.0490 g H_2O. — 0.0732 g Sbst.: 0.1228 g CO_2, 0.0383 g H_2O. — 0.0679 g Sbst.: 18.2 ccm N (19°, 752 mm). — 0.0680 g Sbst.: 18.3 ccm N (21°, 758 mm).

$C_7H_{10}O_2N_4$. Ber. C 46.15, H 5.49, N 30.77.
Gef. » 45.78, 45.75, » 5.78, 5.87, » 30.48, 30.54.

Das 6-Hydroxy-desoxytheophyllin ist in warmem Wasser sehr leicht löslich und krystallisiert beim Erkalten der Lösung in steifen Nadeln. Leicht löslich ist es auch in Alkohol, viel schwerer in siedendem Essigester (ca. 18 Teile).

1.7-Dimethyl-desoxyxanthin.
(Desoxyparaxanthin.)

Die Reduktion des Paraxanthins verlief unter den gleichen Bedingungen wie oben beim Theophyllin angegeben, ungefähr in der gleichen Weise. Der Wasserstoffverbrauch betrug pro g 247 ccm statt der für 4 Atome Wasserstoff berechneten 226 ccm. Die Verarbeitung geschah wie oben beschrieben und lieferte ein farbloses, gut krystallisiertes Produkt in einer Ausbeute von 76 % der theoretisch berechneten Menge. Zur Analyse wurde die Substanz aus heißem Wasser umkrystallisiert und zwischen Papier getrocknet. Sie enthält dann 1 Mol. Krystallwasser, das im Vakuum über Schwefelsäure nicht, wohl aber rasch bei 100° entweicht.

0.1762 g Sbst.: 0.0171 g Verlust bei 100°. — 0.0970 g Sbst.: 26.5 ccm N (20°, 748 mm).

$C_7H_{10}ON_4, H_2O$. Ber. H_2O 9.8, N 30.44.
Gef. » 9.7, » 30.76.

Wasserfrei: 0.1537 g Sbst.: 0.2846 g CO_2, 0.0858 g H_2O. — 0.0850 g Sbst.: 25.3 ccm N (20°, 749 mm).

$C_7H_{10}ON_4$. Ber. C 50.60, H 6.02, N 33.70.
Gef. » 50.49, » 6.30, » 33.58.

Das Desoxyparaxanthin fängt bei 200° an sich zu färben und zersetzt sich bei 250°, ohne zu schmelzen. An der Luft hält es sich länger farblos, als das Desoxytheophyllin. Es löst sich in ca. 35 Teilen kochenden Wassers und krystallisiert beim Erkalten in dünnen Tafeln. Die wäßrige Lösung reagiert auf Lackmus neutral. In kaltem Wasser, Äther, Alkohol, Methylalkohol, Essigester, Benzol, Chloroform und Ligroin ist die Substanz sehr schwer löslich oder unlöslich. In verdünnten Mineralsäuren und Eisessig löst sie sich leicht, dagegen in verdünntem Alkali nicht sichtlich leichter als in Wasser. (Unterschied von Desoxytheophyllin.)

Desoxyparaxanthin-Hydrochlorid. Das Salz bleibt als in Wasser leicht lösliche Krystallmasse zurück, wenn die Base in überschüssiger Salzsäure gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft wird.

0.1779 g Sbst.: 0.1260 g AgCl.

$C_7H_{10}ON_4.HCl$. Ber. Cl 17.49. Gef. Cl 17.48.

Pikrat. Das Salz fällt auf Zusatz von kalt gesättigter Pikrinsäurelösung zur heißen gesättigten Lösung der Base sofort als krystallinisches Pulver aus, das sich in etwa 300 Teilen siedenden Wassers und 600 Teilen siedenden Alkohols löst.

0.1213 g Sbst.: 26.5 ccm N (18°, 747 mm). — 0.0819 g Sbst.: 18 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{13}H_{13}O_8N_7$. Ber. N 24.8. Gef. N 24.79, 24.88.

Bromierung des Desoxyparaxanthins.

Die Bromierung wurde analog durchgeführt wie beim Desoxytheophyllin. Es fällt dabei ein stark gelb gefärbtes Salz aus, welches sich beim Absaugen und Auswaschen rot färbt und nach Brom riecht. Dieses Salz ist in kaltem, absolutem Alkohol sehr schwer löslich, und man erhält eine weitere beträchtliche Menge desselben, wenn man die Eisessiglösung im Vakuum abdestilliert und dann den harzigen, rotgelben Rückstand mit warmem Alkohol verreibt. Der gleichen Behandlung wurde das erst abfiltrierte Salz unterzogen. Im ganzen wurde etwa die dem angewendeten Desoxyprodukt gleiche Menge als intensiv gelbes Krystallpulver erhalten. Zur Analyse wurde das Bromid aus heißem Eisessig umkrystallisiert, aus welchem sich wenig gefärbte Krystalle abschieden, die sich aber beim Absaugen wieder gelb färbten.

0.1648 g Sbst.: 0.1269 g AgBr. — 0.1653 g Sbst.: 0.1270 g AgBr.

$C_7H_9ON_4Br$. Ber. Br 32.66. Gef. Br 32.77, 32.7.

Das Brom-desoxyparaxanthin löst sich in Wasser leicht zu einer (auch auf Methylorange) stark sauer reagierenden Flüssigkeit. Sehr schwer löst es sich in heißem Äthylalkohol, leichter in warmem Methylalkohol. Es wird am besten umkrystallisiert, indem man in letzterem löst und Äther bis zur bleibenden Trübung zusetzt. Es fallen körnige, schlecht ausgebildete Krystalle aus, die immer noch gelblich gefärbt sind.

Das 6-Hydroxy-desoxyparaxanthin wurde in der gleichen Weise bereitet wie das Theophyllinderivat und zur Analyse aus heißem Wasser umkrystallisiert, was aber nur unter großen Verlusten geschehen kann. Nach dem Trocknen zwischen Papier enthält die Base

2 Mol. Krystallwasser, welche schon im Vakuum über Schwefelsäure entweichen.

0.1859 g Sbst.: 0.0314 g Verlust bei 100°. — 0.2150 g Sbst: 0.0361 g Verlust im Vakuum.

$C_7H_{10}O_2N_4, 2H_2O$. Ber. H_2O 16.5. Gef. H_2O 16.9, 16.8.

Wasserfrei: 0.1128 g Sbst.: 0.1892 g CO_2, 0.0599 g H_2O. — 0.1097 g Sbst.: 0.1849 g CO_2, 0.0573 g H_2O. — 0.0795 g Sbst.: 21.3 ccm N (18°, 756 mm). — 0.0859 g Sbst.: 23.6 ccm N (20°, 746 mm).

$C_7H_{10}O_2N_4$.	Ber.	C 46.15,	H 5.5,	N 30.77.
	Gef.	» 45.75, 45.97,	» 5.9, 5.86,	» 30.80, 30.85.

Das Hydroxy-desoxyparaxanthin zeigt keinen deutlichen Schmelzpunkt: es färbt sich von 230° ab immer dunkler. Der Körper ist in warmem Wasser sehr leicht löslich zu einer auf Lackmus neutral reagierenden Flüssigkeit. Sehr schwer löst er sich in heißem Alkohol, und sonderbarerweise liefert diese Lösung mit feuchtem Lackmuspapier eine deutliche, wenn auch schwache Blaufärbung. Aus der wäßrigen Lösung wird die Substanz durch Alkohol sofort in schönen, sternförmig vereinten Prismen gefällt.

---

537. Julius Tafel und Julius Dodt: Acidität der Desoxyxanthine.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 12. August 1907.)

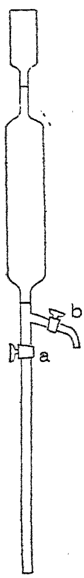
In den Beschreibungen der einzelnen Desoxyxanthine[1]) fällt auf, daß das Desoxyxanthin, das 3-Methyl-desoxyxanthin und das 1.3-Dimethyl-desoxyxanthin (Desoxytheophyllin) sich in verdünnten Alkalien leichter lösen als in Wasser, während dies für Desoxyheteroxanthin, Desoxyparaxanthin und Desoxytheobromin nicht gilt. Wir haben nun die Acidität dieser sämtlichen Stoffe nach der von John Kerfoot Wood[2]) vor kurzem bei den Xanthinen angewendeten Methode der Verseifung von Methylacetat durch eine mit der äquivalenten Menge des Desoxykörpers versetzte Natronlauge bestimmt. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt:

---

[1]) Vergleiche die vorhergehende Abhandlung und die dort gegebene Literatur.

[2]) Journ. Chem. Soc. **89**, 1839 [1906].

$^1/_{400}$ Mol der wasserfreien Substanz wurde — wenn nötig unter gelindem Erwärmen — in 50 ccm kohlensäurefreier $^n/_{20}$-Natronlauge gelöst und mit 150 ccm kohlensäurefreien Wassers verdünnt. Die Lösung wurde dann im Thermostaten auf 25° gebracht. Sie befand sich in einer Spiritusflasche, auf welcher mittels doppelt durchbohrtem Gummistopfen eine 10 ccm-Pipette nebenstehender Form aufgesetzt war, deren Stiel bis zum Boden des Gefäßes reichte. Die zweite Bohrung des Stopfens durchsetzte ein Luftzuführungsrohr, welches mit einem großen Natronkalkrohr und einem Gummidruckballon verbunden war. Das in die Flasche ragende Ende des Luftzuführungsrohrs trug ein Schlauchventil. Das obere Ende der Pipette war wieder durch ein langes Natronkalkrohr mit der Atmosphäre verbunden.



Wenn alles fertig montiert war, wurde mittels einer Kapillarpipette $^1/_{400}$ Mol Methylacetat eingeführt, umgeschüttelt und so rasch wie möglich unter Öffnen des Hahnes *a* die erste Probe in die Pipette gedrückt und auf die obere Marke eingestellt. Dann wurden durch Öffnen des Hahnes *b* 10 ccm in ein Gefäß einfließen gelassen, welches mit einer gemessenen Menge $^n/_{100}$-Salzsäure beschickt war und vorher in einer kohlensäurefreien Atmosphäre gestanden hatte. Der letztere wurde durch $^n/_{75}$-Barytlauge zurücktitriert. Als Zeitpunkt wurde der Moment des Öffnens des Hahnes *b* eingesetzt. Nach der Entnahme einer Probe wurde jedesmal durch Öffnen beider Hähne die Pipette völlig entleert.

Für die Berechnung der Konstanten haben wir die von Kerfoot Wood benützten Formeln gebraucht und die in den ersten 4—6 Minuten erhaltenen Werte als zu unsicher vernachlässigt. Zur Veranschaulichung des Verlaufes der Versuche seien drei Beispiele angegeben[1]), und zwar mit Natronlauge allein, mit Theophyllin und mit Paraxanthin. In die Tabelle ist unter »HCl« die Anzahl Kubikzentimeter Salzsäure aufgenommen, welche der jeweils noch vorhandenen Natronlauge entsprach (die ursprünglich in 10 ccm enthaltene Lauge war 12.5 ccm der Säure äquivalent), unter c die Verseifungsgeschwindigkeitskonstante für Methylacetat und Natronlauge und unter k die nach Kerfoot Wood berechnete Verseifungsgeschwindigkeitskonstante für das Natriumsalz der betreffenden Substanz.

Zeit Minuten	Natronlauge		Desoxytheophyllin		Desoxyparaxanthin	
	HCl	c	HCl	k	HCl	—
5	7.9	0.1164	8.0	0.0232	8.2	—
10	5.9	0.1118	6.7	0.0242	5.9	—
20	3.7	0.1189	5.3	0.0250	3.6	—
30	2.85	0.1128	4.55	0.0245	2.8	—
60	1.65	0.1097	3.27	0.0247	1.65	—
120	—	—	2.2	0.0245	—	—

[1]) Die Werte sind aus den tatsächlich beobachteten interpoliert.

In dieser Weise wurden mit jedem der Stoffe zwei sehr nahe übereinstimmende Zahlenreihen erhalten, und zwar verhielten sich das Desoxyheteroxanthin und Desoxytheobromin genau wie das Desoxyparaxanthin, d. h. sie haben überhaupt keine sauren Eigenschaften.

Für die übrigen Desoxyxanthine sind die Mittelwerte von K, sowie die aus ihnen errechneten Werte der Dissoziationskonstante K_a (Acidiätskonstante) in der folgenden Tabelle aufgeführt. Um unsere Versuchsresultate in direkte Beziehung zu denen von Kerfoot Wood zu setzen, haben wir in gleicher Weise die Konstanten für Theophyllin bestimmt[1]) und sehr nahe gleich gefunden, wie der Genannte. Zum Vergleich sind in unsere Tabelle die Kerfoot Woodschen Werte K_a für die Xanthine übernommen.

		Desoxykörper		Kerfoot Wood
		100 K	10^{12} K_a	10^{12} K_a
Xanthin	—	4.625	2.97	119[2])
3-Methylxanthin	3	1.745	7.9	fehlt
Heteroxanthin	7	—	0	40[2])
Theophyllin	1.3	2.446	5.61	1620
Paraxanthin	1.7	—	0	2220
Theobromin	3.7	—	0	111

Aus der Tabelle erhellt 1. daß die Desoxyxanthine wesentlich schwächere Säuren sind als die Xanthine, und 2. daß in den Desoxyxanthinen ausschließlich der Imidazolring saure Eigenschaften hat.

---

538. K. A. Hofmann und Günther Bugge: Verbindungen von Äthylcarbylamin mit Kobaltchlorür, Eisenchlorür und Eisenchlorid.

[Mitt. aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 13. August 1907.)

Aus dem Vergleich der Nitrile und Isonitrile im Verhalten gegen Metallsalze sind wir[3]) zu dem Schlusse gelangt, daß die Metallcyanide den Isonitrilen (Carbylaminen) mit zweiwertigem Kohlenstoff entsprechen, und daß demnach die an Metalle gebundene Blausäure die

[1]) Leider sind die betreffenden Notizen verloren gegangen.

[2]) Bei 40° bestimmt.

[3]) Diese Berichte **40**, 1772 [1907].

gleiche Struktur besitzt wie im freien Zustande nach der von Nef hervorgehobenen Formel C:NH.

Seitdem hat auch Hr. L. Ramberg seine bislang uns nicht zugänglichen[1]) Resultate veröffentlicht[2]) und übereinstimmend die Platinverbindungen des Phenylisocyanids den Platincyaniden an die Seite gestellt, während die Produkte aus Benzonitril eine weit geringere Beständigkeit besitzen. Ramberg ermittelte auch des nähern, welches von den isomeren Platoisonitrilen mit der Benzonitrilverbindung speziell vergleichbar ist, während uns für die hier erörterte Frage die Tatsache genügte, daß Phenylisocyanid aus Platinchlorür-chlorkaliumlösung momentan ein sehr beständiges purpurrotes Produkt von der Analysenformel $PtCl_2(2\,C_6H_5.NC)$ fällt, wohingegen Benzonitril nur in sehr träger Reaktion das gelbe, relativ leicht spaltbare Isomere liefert.

Auf ganz anderem Wege, nämlich durch das Studium der Einwirkung von Halogenalkyl auf Metallcyanide gelangte auch H. Guillemard[3]) zu dem Schlusse, daß die Metallcyanide als Isocyanide zu betrachten seien. Unsere neuen, hier mitzuteilenden Versuche bezwecken die Vervollständigung des experimentellen Materials, insbesondere den Nachweis, daß neben dem Platin auch die sonst zur Bildung fester Doppelcyanide befähigten Metalle Kobalt und Eisen Isonitrile binden können, und zwar in Form ihrer Chloride.

Wir erhielten in schön krystallisiertem Zustande die folgenden Anlagerungen von teilweise großer Bindungsfestigkeit:

1. Kobaltchlorür-*dis*-äthylcarbylamin, $CoCl_2, 2\,C_2H_5.NC$.
2. Ferrichlorid-*dis*-äthylcarbylamin, $FeCl_3, 2\,C_2H_5.NC$.
3. Ferrichlorid-*tris*-phenylcarbylamin, $FeCl_3, 3\,C_6H_5.NC$.
4. Oxydiferrichlorid-*tetrakis*-äthylcarbylamin, $OFe_2Cl_4, 4\,C_2H_5.NC$.
5. Oxydiferrichlorid-*pentakis*-äthylcarbylamin, $OFe_2Cl_4, 5\,C_2H_5.NC$.

Diese Körperklasse vermittelt den Übergang von den Doppelcyaniden zu den Chlorosalzen und zeigt, daß ähnlich wie von den zu koordinativen Vereinigungen neigenden Metallcyaniden auch von den entsprechenden Chloriden bindende Kräfte ausgehen, die sich gegen die Carbylamingruppen[4]) der Isonitrile äußern. Die scheinbare Sonderstellung der Doppelcyanide, der zuliebe man Di- und Tricyangruppen annehmen zu müssen glaubte, wird durch die Existenz dieser gemischten Mittelformen beseitigt.

[1]) Gedruckt bei Hakan Ohlsson, Lund, 1903.

[2]) Diese Berichte **40**, 2578 [1907].

[3]) Bull. soc. chim. France [4] **1**, 530 [1907].

[4]) Mit Acetonitril konnten vergleichbare Reaktionen nicht erzielt werden.

1. Kobaltchlorür-*dis*-äthylcarbylamin.

Fügt man zu einer Lösung von Kobaltchlorür in Methylalkohol reines Äthylcarbylamin in Molverhältnissen von 1 zu 1.5 bis 4, so tritt eine tiefgrüne Färbung auf. Ist die Konzentration nicht zu gering [1]), so krystallisieren nach einigen Stunden glänzend grüne Krystalle aus vom Barythabitus.

Nach freundlicher Mitteilung von Hrn. Dr. Steinmetz handelt es sich hier um rhombische Prismen mit Basis, Makrodoma und Brachydoma. Prismenwinkel = 72°; Auslöschung parallel den Prismendiagonalen. Ebene der 2 optischen Achsen parallel der langen Prismendiagonale. Schwingungen parallel der langen Prismendiagonale hellblau, parallel der kurzen grünlichblau.

Wasser löst sehr leicht zu blauer Flüssigkeit, die beim Erhitzen allmählich grün, dann gelb wird und schließlich unter Entweichen des Carbylamins Kobaltchlorür hinterläßt. Dieser Zerfall wird durch Salzsäure sehr beschleunigt. Auf Zusatz von Lauge fällt Kobalthydroxydul aus, während eine blaue, stark nach Isonitril riechende Lösung entsteht. Im Vakuum über Phosphorpentoxyd können die Krystalle ohne Zersetzung getrocknet werden.

0.1247 g Sbst.: 0.1381 g CO_2, 0.0483 g H_2O. — 0.1393 g Sbst.: 0.0342 g Co, 0.1673 g AgCl. — 0.1731 g Sbst.: 0.02108 g N.

$CoCl_2, 2\,C_2H_5.NC$. Ber. Co 24.58, Cl 29.54, C 30.00, H 4.17, N 11.67.
Gef. » 24.58, » 29.71, » 30.21, » 4.30, » 12.17.

Die Bildung einer Verbindung mit dreiwertigem Kobalt konnte unter diesen Bedingungen nicht beobachtet werden. Durch Silbernitrat wird sofort alles Chlor gefällt.

2. Eisenchlorid-*dis*-äthylcarbylamin.

Fällt aus der absolut trocknen, ätherischen Lösung der Komponenten unter starker Wärmeentwicklung sofort als dunkelbraunes Öl aus, das nach wiederholtem Extrahieren mit reinem Äther zu tiefgelben Krystallen erstarrt, die nach Waschen mit wenig absolutem Alkohol und Äther als gelbe, derbe Prismen mit lebhaften Polarisationsfarben erscheinen. Diese Verbindung ist sehr hygroskopisch, löst sich in Wasser sofort mit goldgelber Farbe, spaltet auf Zusatz von Silbernitrat sofort alles Chlor als Chlorsilber ab, gibt mit Lauge zunächst helle Trübung, dann Eisenhydroxyd und Isonitril. Die gelbe salzsaure Lösung zeigt reine Ferrireaktion. Zur Analyse wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.0993 g Sbst.: 0.0297 g Fe_2O_3, 0.1542 g AgCl.

$FeCl_3, 2\,C_2H_5.NC$. Ber. Fe 20.56, Cl 39.10.
Gef. » 20.97, » 38.47.

---

[1]) Andernfalls wird im Vakuum der Überschuß des Lösungsmittels fortgenommen.

Wird das Äthylcarbylamin in erheblichem Überschuß über die zweifach molekulare Menge angewendet, so bildet sich wohl auch ein Eisenchlorid-*tris*-äthylcarbylamin, das aber nicht in völlig reiner Form gefaßt werden konnte.

9. Eisenchlorid-*tris*-phenylcarbylamin.

Wird in gleicher Weise wie die unter 2. beschriebene Substanz in Gestalt von dunkelgrüngelben, dicken Platten erhalten, die in Wasser nur unter Zersetzung mit saurer Reaktion löslich sind. Das gelbe Filtrat liefert mit Kalilauge gelbe Flocken, die beim Erhitzen unter Entweichen von Isonitril in Eisenhydroxyd übergehen. Ebenso wirkt Ammoniak. Ferrocyankalium bewirkt hellgrüne Fällung, die beim Erhitzen sehr blaß grüngelb wird und nach Zusatz von Salzsäure blaue Flocken liefert. Der mit Ferricyankalium gebildete hellgrünlichgelbe Niederschlag wird auch nach Zusatz von Säure nicht blau. Rhodankalium verdrängt unter Rotfärbung das Isonitril.

0.1239 g Sbst.: 0.2418 g CO_2, 0.0371 g H_2O. — 0.0949 g Sbst.: 0.0164 g Fe_2O_3, 0.0875 g AgCl.

$FeCl_3, 3C_6H_5.NC$.	Ber.	Fe 11.86,	Cl 22.58,	C 53.50,	H 3.18.
	Gef.	» 12.09,	» 22.80,	» 53.26,	» 3.33.

4. Oxydiferrichlorid-*tetrakis*-äthylcarbylamin.

In einer trocken-ätherischen Lösung von Eisenchlorür erzeugt Äthylcarbylamin eine grünliche Trübung, und erst nach mehreren Stunden scheiden sich gelbe, viereckige, dicke Tafeln ab, die lebhafte Polarisationsfarben zeigen. Diese lösen sich in Wasser sehr leicht mit gelber Farbe, auf Zusatz von Kalilauge bilden sich gelbe Flocken, die beim Erhitzen unter Entwicklung von Isonitril Eisenhydroxyd abscheiden. Gegen Ferro- und Ferricyankalium, wie gegen Rhodankalium ergeben sich reine Ferrireaktionen. Der bei der Darstellung nicht ausgeschlossene Luftsauerstoff hat demnach vollkommene Oxydation zu dreiwertigem Eisen bewirkt.

0.1501 g Sbst.: 0.1750 g AgCl. — 0.1082 g Sbst.: 0.1171 g CO_2, 0.0389 g H_2O. — 0.1147 g Sbst.: 0.0368 g Fe_2O_3.

$OFe_2Cl_4, 4C_2H_5.NC$.	Ber.	Fe 22.81,	Cl 28.94,	C 29.39,	H 4.08.
	Gef.	» 22.63,	» 28.82,	» 29.52,	» 3.99

Das hier ersichtliche Oxydationsbestreben der primär wohl anzunehmenden Ferroverbindung zeigt sich auch bei Anwendung von Methylalkohol als Lösungsmittel:

5. Oxydiferri-*pentakis*-äthylcarbylamin.

Eine sechsprozentige trocken-methylalkoholische Lösung von Ferrochlorid wird mit der dreifach molekularen Menge von Äthylcarbyl-

amin vermischt, worauf sofort tief braunrote Färbung eintritt. Nach mehrstündigem Stehen, eventuell nach geeigneter Konzentration im Vakuum, fallen glänzend goldgelbe Krystalle in vorzüglicher Ausbeute nieder.

Nach freundlicher Mitteilung von Hrn. Dr. Steinmetz sind diese rautenförmige Blättchen mit einem ebenen Winkel = $46^3/_4{}^0$; der einen Kante geht eine Kombinationsstreifung parallel, und die Auslöschungsrichtung zwischen gekreuzten Nicols hat dieselbe Lage. Die Schwingungen parallel der Auslöschungsrichtung sind orange, senkrecht dazu citronengelb gefärbt. Im konvergenten polarisierten Licht sieht man am Rande des Gesichtsfeldes über der nicht parallel auslöschenden Kante eine optische Achse; Ebene der optischen Achsen senkrecht zur Rautenebene ca. 45° gegen die Streifung geneigt.

Getrocknet wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd.

0.1381 g Sbst.: 0.0412 g Fe_2O_3. — 0.1147 g Sbst.: 0.1220 g AgCl. — 0.1274 g Sbst.: 0.1559 g CO_2, 0.0594 g H_2O. — 0.1349 g Sbst.: 0.0176 g N.

$OFe_2Cl_4, 5C_2H_5.NC$. Ber. Fe 20.51, Cl 26.02, C 33.02, H 4.58, N 12.84.
Gef. » 20.87, » 26.29, » 33.37, » 5.17, » 13.06.

Wasser löst sehr leicht mit gelber Farbe. Kalilauge oder Ammoniak bewirken zunächst nur rötlichgelbe Trübung, die allmählich unter Austritt von Isonitril in Eisenhydroxyd übergeht. Silbernitrat erzeugt nur eine blaßgelbe Opalescenz, keinen Niederschlag; nach Zusatz von verdünnter Salpetersäure fällt aber alles Chlor als Chlorsilber nieder. Aus dieser nicht unbeträchtlichen Beständigkeit folgt die komplexe Natur dieser Verbindung. Dementsprechend gibt auch Ferrocyankalium nur eine blaugrüne Färbung und erst auf Zusatz von Salzsäure fallen die Flocken von Berlinerblau aus. Ferricyankalium bewirkt grünbraune Färbung und auch bei Salzsäuregegenwart keine Fällung. Rhodankalium zeigt unter Austritt von Isonitril die bekannte rote Ferrireaktion. Auffallender Weise hat also in Gegenwart von Äthylcarbylamin, das als Reduktionsmittel gelten kann, z. B. Quecksilberchlorid zum Chlorür reduziert, doch die Oxydation zum Ferrisalz stattgefunden, und zwar sowohl in ätherischer wie auch in methylalkoholischer Lösung. Doch ist zu beachten, daß selbst Ferrocyankalium an der Luft teilweise in Ferricyankalium übergeht, wenn $^1/_4$ der zur Alkalibindung nötigen Menge Salzsäure zugesetzt wird.

Die Festigkeit, mit der das Äthylcarbylamin am Eisensalz haftet, läßt sich aus folgendem Versuch entnehmen. 2 g Ferrochlorid wurden unter Kohlendioxyd-Atmosphäre in Methylalkohol gelöst, dann 3 ccm Äthylcarbylamin und hierauf 2 ccm wasserfreier Blausäure zugegeben. Im Vakuum über Schwefelsäure krystallisierten die gelben Rhomben der oben beschriebenen Verbindung rein aus. Sie gaben auch bei der quantitativen Analyse genau die vorigen Werte und ließen qualitativ keinen Unterschied erkennen, woraus folgt, daß Cyanwasserstoff mit

dem schon vorhandenen Äthylcarbylamin nicht mehr konkurrieren kann.

Wenn man aber eine methylalkoholische Eisenchlorürlösung allein mit reiner Blausäure versetzt, so fällt sehr schnell in guter Ausbeute ein tiefblauer Niederschlag heraus, der in seinem Verhalten dem an der Luft oxydierten Ferrosalz des Ferrocyanwasserstoffs gleicht, sich aber von diesem durch einen Gehalt an gebundenem Methylalkohol unterscheidet.

---

539. K. A. Hofmann und Günther Bugge: Krystallisierte Eisenmethylate.

[Mitteilung aus dem Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 13. August 1907.)

Durch Untersuchungen von Claisen, Wislicenus, Hantzsch [1]) und Desch sind Ferriverbindungen mit Diketonen und Ketosäureestern in reiner krystalliner Form bekannt geworden. In diesen und ähnlichen Fällen ist das Metall an Sauerstoff der Hydroxyl-(Enol-)gruppen gebunden, und es liegt die Frage nahe, ob nicht auch einfache Alkohole Ferrite liefern können.

Allerdings erhielt Grimaux [2]) mit Natriumäthylat und Eisenchlorid in absolut-alkoholischer Lösung aus dem vom Kochsalz abgezogenen Filtrate durch Eindunsten nur eine dunkle, amorphe, zähe Masse, die er Ferriäthylat nannte, und Nicolardot [3]) wies nach, daß solche Präparate stets Chlor oder Natrium enthalten und demnach Gemische sind. Wir fanden aber gelegentlich unserer Versuche über die Einwirkung von Isonitrilen auf alkoholische Eisensalzlösungen, daß Methylalkohol sehr leicht zugängliche, gut krystallisierte und beständige Ferrite liefert, wenn Säuren wie Essigsäure oder Ameisensäure zugegen sind. In minderem Grade kommt auch dem Äthylalkohol diese Fähigkeit zu, und wahrscheinlich kann man durch Abänderung der Komponenten und der Versuchsbedingungen eine größere Anzahl von Acido-eisenäthern gewinnen.

Hier sollen die einfachsten Repräsentanten beschrieben werden, nämlich

1. Dimethoxy-ferriformiat, $(CH_3O)_2FeO_2CH$.
2. Dimethoxy-ferriacetat, $(CH_3O)_2FeO_2C.CH_3$.

---

[1]) Ann. d. Chem. **323**, 1 [1902]. [2]) Bull. soc. chim. Paris [2] **41**, 157.
[3]) Compt. rend. **140**, 857.

Ad 1. Darstellung: Dünner Eisendraht wird mit starker Ameisensäure gelöst und das durch Eindampfen erhaltene Ferroformiat in einer Kohlensäureatmosphäre mit Methylalkohol ausgezogen. Aus dem Filtrate fällt unter der Einwirkung von Luftsauerstoff sehr bald ein gelbes Pulver nieder, das aus hellgelben, an beiden Enden zugespitzten, doppelbrechenden Nadeln besteht, die nach kurzem Waschen mit Methylalkohol und dann mit trocknem Äther völlig rein sind.

0.0688 g Sbst.: 0.0338 g Fe_2O_3. — 0.1060 g Sbst.: 0.0843 g CO_2, 0.0407 g H_2O.

$(CH_3O)_2FeO_2CH$. Ber. Fe 34.29, C 22.08, H 4.29.
Gef. » 34.39, » 21.71, » 4.27.

Zur Feststellung der Säuremenge wurden 0.1500 g Sbst. mit überschüssiger $^1/_{10}$-*n*. Kalilauge zersetzt und im Filtrate das Alkali zurücktitriert, wobei ein Verbrauch von 8.6 ccm Lauge gefunden wurde, während die vorstehende Formel 9.0 ccm verlangt.

Der Nachweis der Methoxylgruppe geschah durch Berührung mit einer glühenden Kupferspirale und Erkennung des entweichenden Formaldehydes. Die Festigkeit der Verbindung geht unter anderem namentlich aus ihrer Entstehung in Gegenwart von Äthylcarbylamin hervor. Dieses verbindet sich nämlich, wie wir fanden[1]), leicht mit Ferro- und Ferrichlorid zu beständigen, gut krystallisierenden Körpern, und doch fällt aus einer mit Äthylcarbylamin versetzten, methylalkoholischen Ferroformiatlösung das reine Ferrit, $(CH_3O)_2FeO_2CH$, heraus: gefunden wurden Fe 34.5, C 21.89 und H 4.80 %.

Beim Aufbewahren in trockner Atmosphäre oder im Vakuum erfolgt keine Dissoziation; Wasser löst allmählich unter Abscheidung von roten Flocken. Auf Zusatz von Salzsäure entsteht sofort klargelbe Lösung, die mit Rhodankalium, Ferro- und Ferricyankalium reine Ferrireaktionen gibt.

Die Bildung dieses Ferrites beruht, neben der auffallend schnellen Oxydation des Eisens in der alkoholischen Lösung, auf Alkolyse, d. h. auf dem Austritt von Säure und Veresterung des basischen Ferrisalzes mit dem Alkohol, ein Vorgang, der wohl allgemein in alkoholischen Eisensalzlösungen stattfindet und sich auch bei Ferrochlorid und Ferrosulfat nachweisen ließ, wenngleich nicht in allen Fällen gut krystallisierte Produkte erhalten werden konnten. Sicher gehören hierher auch die von K. A. Hofmann[2]) und F. Höchtlen aus alkoholischen Lösungen von Ferrochlorid und Ferrocyanwasserstoff dargestellten blauen Verbindungen, aus denen der gebundene Alkohol durch Trocknen nicht entfernt werden konnte.

---

[1]) cf. die vorhergehende Mitteilung. [2]) Ann. d. Chem. **337**, 31.

2. Dimethoxy-ferriacetat, $(CH_3O)_2FeO_2C.CH_3$ entsteht dem vorhergehenden Körper analog unter Anwendung von Ferroacetat an Stelle des Formiates. Aus dem braunroten Filtrat scheiden sich an der Luft alsbald feine, gelbe doppelbrechende Prismen ab, die nach kurzem Waschen mit Methylalkohol und trocknem Äther völlig rein sind.

0.1232 g Sbst.: 0.0556 g Fe_2O_3. — 0.2652 g Sbst.: 0.1204 g Fe_2O_3. — 0.1111 g Sbst.: 0.1118 g CO_2, 0.0530 g H_2O.

$FeC_4O_4H_9$.	Ber. Fe 31.58,	C 27.12,	H 5.08.
	Gef. » 31.60, 31.76,	» 27.44,	» 5.30.

Die Acetatgruppe in dieser Verbindung wurde, außer durch Titration, durch Isolierung des Silbersalzes nachgewiesen; die Methoxylgruppen konnten auch hier wie im vorangehenden Falle an der Bildung von Formaldehyd mittels einer glühenden Kupferspirale erkannt werden. Gegen Wasser, Säuren, Alkalien verhält sich dieses Acetat ebenso wie das vorhin beschriebene Formiat. Insonderheit ist auch hier alles Eisen in der Ferriform gebunden.

Man kann also in diesem Typus den Säurerest ohne bemerkenswerte Verschiebung des Ganzen wechseln, nicht aber läßt sich an Stelle von Methylalkohol der Äthylalkohol mit ähnlichem Erfolge anwenden. Allerdings werden auch äthylalkoholische Lösungen von Ferrosalzen an der Luft schnell oxydiert, aber die Produkte sind leicht löslich und hinterbleiben erst nach dem Eindunsten im Vakuum als rote Pulver, die auf zwei Säurereste nur eine Äthoxylgruppe zu enthalten scheinen, sich in Wasser mit rotbrauner Farbe klar lösen und reine Ferrireaktionen zeigen. Die Analyse des fast reinen Acetates stimmte genügend auf die Formel $C_2H_5O.Fe(O_2C.CH_3)_2$ mit Fe 25.52, C 32.87, H 5.02 % berechnet, statt Fe 25.27, C 32.23, H 5.45 % gefunden.

Das Verbleiben von zwei Säureresten in der Ferri-Äthylalkoholverbindung zum Unterschiede von dem Methylat wird verständlich, wenn man bedenkt, daß der Äthylalkohol im Zusammenhang mit seiner kleineren Dielektrizitätskonstante hinsichtlich seiner dissoziierenden Wirkung beträchtlich absteht vom Methylalkohol, der seinerseits physikalisch und chemisch vielfache Annäherung an das Wasser erkennen läßt.

540. R. F. Weinland und Theodor Schumann: Über Verbindungen von Salzen der Dichlorochrombase mit Ammoniumsalzen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 14. August 1907.)

Löst man gewöhnliches, grünes Chromchloridhydrat, das nach Werner[1]) als Dichlorochromchlorid, $[CrCl_2(4\,H_2O)]Cl.2\,H_2O$, anzusehen ist, in einer 35-prozentigen Lösung von Ammoniumsulfat (ein Molekül Chromchlorid und ein Molekül Sulfat), so scheidet sich nach kurzem Stehen im Exsiccator ein grünes, großplattiges Salz aus der Zusammensetzung $CrCl_3.2SO_4(NH_4)_2.6H_2O$. In ihm ist ein Chloratom, wie im Dichlorochromchlorid, in wäßriger Lösung dissoziiert; es wird in salpetersaurer Lösung durch Silbernitrat sogleich gefällt. Dem Salze liegt also unverändertes Dichlorochromchlorid zugrunde. Die Schwefelsäure wird durch Chlorbarium sogleich gefällt. Dieses Salz ist dem von Wells und Boltwood[2]) dargestellten und von Werner[3]) genauer untersuchten, grünen Chromchlorid-caesiumchlorid-doppelsalz, $CrCl_3.2CsCl.4H_2O$, sowie dem von Werner und Gubser[4]) erhaltenen grünen Chlorrubidiumsalz, $CrCl_3.2RbCl.8H_2O$, an die Seite zu stellen. Nach Werner nehmen die zwei Moleküle Chlorcaesium den Platz jener zwei Wassermoleküle des Chromchloridhydrates ein, die im Vakuum über Schwefelsäure entweichen. In unserem Falle wären zwei Moleküle Ammoniumsulfat anstelle jener zwei Moleküle Wasser getreten. Hiernach müßte dieses Ammoniumsulfatdoppelsalz auch nur vier Moleküle Wasser enthalten. Es enthält aber sechs Moleküle. Man könnte diesen höheren Wassergehalt der Schwefelsäure zuschreiben, denn bekanntlich enthalten die Sulfate häufig mehr Wasser, als die Wernersche Hydrattheorie voraussehen läßt. Dagegen spricht aber einmal die Zusammensetzung des weiter unten zu beschreibenden sauren Sulfates

$$[CrCl_2.4\,H_2O]\frac{SO_4}{2}\cdot(SO_4)_2(NH_4)_3H,$$

welches nur vier Moleküle Wasser enthält, was somit der Wernerschen Forderung entspricht, obgleich es mehr Schwefelsäure enthält als obiges Salz. Sodann spricht dagegen die Zusammensetzung eines von uns erhaltenen grünen Chromchlorid-ammoniumchlorid-

[1]) Diese Berichte **34**, 1579 [1901].
[2]) Zeitschr. für anorgan. Chem. **10**, 151 [1895].
[3]) Diese Berichte **34**, 1589 [1901]. [4]) Diese Berichte **39**, 1825 [1906].

doppelsalzes, welches sechs Moleküle Wasser enthält: $CrCl_3.2NH_4Cl.6H_2O$. Im Sinne der Wernerschen Hydrattheorie wird man daher, wie es Werner beim Rubidiumchloriddoppelsalz tut, die Annahme von Doppelwassermolekülen im Kation machen müssen.

Setzt man zur Lösung des Chromchlorids und Ammoniumsulfates Schwefelsäure, und zwar auf ein Molekül Chromchlorid ein Molekül Ammoniumsulfat und ein Molekül Schwefelsäure, in etwas verdünnterer Lösung, so scheidet sich ein feinnadliges, grünes Salz aus von der oben bereits angegebenen Formel:

$$[CrCl_2.4H_2O]\frac{SO_4}{2}\cdot(SO_4)_2(NH_4)_3H.$$

In ihm wird das Chlor in salpetersaurer Lösung durch Silbernitrat nicht sogleich gefällt, dagegen die Schwefelsäure durch Bariumchlorid sofort. Diesem Salz liegt das bis jetzt unbekannte Sulfat der Dichlorochrombase zugrunde: $[CrCl_2.4H_2O]\frac{SO_4}{2}$.

Findet die Abscheidung der beiden Ammoniumsulfatsalze nicht nach kurzer Zeit statt, so verwandelt sich ein Teil des Dichlorochromchlorids in Hexaquochlorid, und es scheidet sich neben den grünen Salzen violetter Chromalaun aus.

Leitet man in eine konzentrierte, wäßrige Lösung eines der beiden Ammoniumsulfatdoppelsalze Salzsäure unter Abkühlung ein, so scheidet sich ein grünes Chromchlorid-ammoniumchlorid-salz aus von der Formel: $CrCl_3.2NH_4Cl.6H_2O$. Bei dieser Darstellung des Salzes erhält man leicht eine Beimengung von Salmiak; diese wird vermieden, wenn man das Salz durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von einem Molekül Chromchlorid und einem Molekül Salmiak darstellt. Dieses Salz ist bis auf den Wassergehalt isomer mit dem von Neumann[1]) dargestellten roten Ammoniumchloriddoppelsalz, $CrCl_3.2NH_4Cl.H_2O$. Im grünen Salz sind von den 5 Chloratomen zwei durch Silbernitrat in salpetersaurer Lösung nicht sofort fällbar.

Experimenteller Teil.

I. $[CrCl_2.4H_2O]Cl.2SO_4(NH_4)_2 + 2H_2O$.

Man löst 5.3 g Ammoniumsulfat ($^5/_{100}$ Mol.) in 10 g Wasser und in dieser Lösung 10.64 g grünes Chromchlorid ($^5/_{100}$ Mol.). Beim Stehen der Lösung über Schwefelsäure im Vakuum scheidet sich das Salz aus. Durch Zusatz von Alkohol zur Mutterlauge kann man fast das gesamte Salz zur Abscheidung bringen. Zerreibt man in einer gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat grünes Chromchlorid (je ein

[1]) Ann. d. Chem. **244**, 336 [1888].

Molekül), so verwandelt es sich vollständig in das Doppelsalz. Andere Verhältnisse liefern das Salz entweder in weniger guter Ausbeute oder unrein. Das Salz bildet vier- oder sechsseitige, grüne, dünne Tafeln von bis 1 cm Durchmesser, sie zeigen Ähnlichkeit mit den sechsseitigen Tafeln des Chromchloridhydrates. Das Salz ist luftbeständig.

a) 0.2039 g Salz verbrauchten zur Chrombestimmung[1]) 11.7 ccm $^1/_{10}$-*n*. Thiosulfatlösung. — 0.2089 g Sbst.: 0.1644 g AgCl. — 0.2105 g Sbst.: 0.1850 g $BaSO_4$. — 0.4548 g Salz brauchten zur Neutralisation des aus ihm mit Kalilauge freigemachten Ammoniaks 14.0 ccm $^1/_4$-*n*. Salzsäure.

b) 0.1985 g Salz verbrauchten 11.7 ccm $^1/_{10}$-*n*. Thiosulfatlösung. — 0.2007 g Sbst.: 0.1755 g $BaSO_4$. — 0.2165 g Sbst.: 0.1700 g AgCl. — 0.5202 g Sbst. brauchten zur Sättigung des Ammoniaks 15.5 ccm $^1/_4$-*n*. Salzsäure.

$[CrCl_2.4H_2O]Cl.2SO_4(NH_4)_2 + 2H_2O$.

Ber.	Cr 9.85,	Cl 20.03,	SO_4 36.18,	NH_4 13.61.
Gef.	» 9.95, 10.24,	» 19.46, 19.41,	» 36.16, 35.98,	» 13.85, 13.46.

Die Untersuchung der Fällbarkeit des Chlors mit und ohne Zusatz von Salpetersäure, ausgeführt bei 0°, ist in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle.

Chlorfällungen im Chromchlorid-ammoniumsulfat-doppelsalz durch für 4.5 Atome Chlor berechnetes Silbernitrat in neutraler und salpetersäurehaltiger Lösung; Gesamtflüssigkeit 40 ccm; Temperatur 0°; Fällungen sofort auf Gooch-Tiegeln abfiltriert.

$[CrCl_2.4H_2O]Cl.2SO_4(NH_4)_2 + 2H_2O$	Mol. NO_3H auf 1 Mol. Salz	Sofort gefällt		Aus dem Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor in %
g		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.1061	0	0.0771	17.97	0.0081	1.89	19.86
0.1135	10	0.0336	7.32	0.0558	12.15	19.47
0.1089	20	0.0301	6.83	0.0579	13.15	19.88

Man sieht aus der Tabelle, daß, wenn die Lösung auf 1 Molekül Chromchlorid-ammoniumsulfat-doppelsalz 10—20 Moleküle Salpetersäure enthält, etwa $^1/_3$ der Gesamtmenge des Chlors sofort gefällt wird.

II. $[CrCl_2.4H_2O]\frac{SO_4}{2}\cdot(SO_4)_2(NH_4)_3H$.

Man löst grünes Chromchloridhydrat in einer 35-prozentigen Lösung von Ammoniumsulfat (je ein Molekül) und fügt 1—3 Mol.

[1]) Zeitschr. für anorgan. Chem. **49**, 156 [1906].

Schwefelsäure hinzu; das Salz scheidet sich bald in langen, feinen, grünen Nadeln aus. Es ist luftbeständig. Fügt man zur salpetersauren Lösung des Salzes Silbernitrat, so wird das Chlor nicht sofort gefällt.

a) 0.2091 g Salz verbrauchten zur Chrombestimmung 12.8 ccm $^1/_{10}$-*n*. Thiosulfatlösung. — 0.2079 g Sbst.: 0.1171 g AgCl. — 0.1993 g Sbst.: 0.2376 g $BaSO_4$. — 0.4591 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation des mit Kalilauge freigemachten Ammoniaks 11.2 ccm $^1/_4$-*n*. Salzsäure.

b) 0.2016 g Sbst. verbrauchten 12 ccm $^1/_{10}$-*n*. Thiosulfatlösung. — 0.1989 g Sbst.: 0.1117 g AgCl. — 0.1972 g Sbst.: 0.2339 g $BaSO_4$. — 0.4624 g Sbst. verbrauchten zur Bestimmung des Ammoniaks 10.7 ccm $^1/_4$-*n*. Salzsäure.

$$[CrCl_2.4H_2O]\frac{SO_4}{2}.(SO_4)_2(NH_4)_3H.$$

Ber.	Cr 10.63,	Cl 14.46,	SO_4 48.97,	NH_4 11.06.
Gef.	» 10.60, 10.36,	» 13.93, 13.89,	» 49.05, 48.91,	» 11.02, 10.5.

III. $[CrCl_2.4H_2O]Cl.2NH_4Cl + 2H_2O$.

Man löst 13.3 g Chromchloridhydrat und 2.7 g Salmiak (je ein Molekül) in 13.3 g Wasser und leitet in einer Eis-Kochsalz-Mischung Salzsäure ein; sobald die Abscheidung des Salzes beginnt, hört man mit dem Einleiten von Salzsäure auf, damit nicht grünes Chromchloridhydrat auskrystallisiert. Das Salz wird auf der Nutsche abgesaugt und mit konzentrierter Salzsäure gewaschen, dann auf Ton ausgebreitet und kurze Zeit im Exsiccator getrocknet.

Es bildet dicke, grüne, vierseitige, rechtwinklige Tafeln. Alkohol zerlegt das Salz in sich abscheidendes Chlorammonium und in grünes Chromchloridhydrat, das sich löst. Das Salz ist hygroskopisch; beim Liegen auf Ton an der Luft verschwindet das grüne Chromchloridhydrat, und es hinterbleibt Salmiak. Bei ganz geringem Erwärmen wird das Salz rot, hierzu genügt schon Sonnenwärme.

a) 0.2110 g Sbst. verbrauchten zur Chrombestimmung 17.2 ccm $^1/_{10}$-*n*. Thiosulfatlösung. — 0.2151 g Sbst.: 0.4102 g AgCl. — 0.5093 g Sbst. verbrauchten zur Ammoniakbestimmung 10.55 ccm $^1/_4$-*n*. Salzsäure.

b) 0.2032 g Sbst. verbrauchten zur Chrombestimmung 16.3 ccm $^1/_{10}$-*n*. Thiosulfatlösung. — 0.2078 g Sbst.: 0.3977 g AgCl.

$$[CrCl_2.4H_2O]Cl.2NH_4Cl + 2H_2O.$$

Ber.	Cr 13.94,	Cl 47.38,	NH_4 9.66.
Gef.	» 14.19, 13.91,	» 47.15, 47.32,	» 9.36.

Die Chlorfällung, in der gleichen Weise ausgeführt wie oben beim Chromchlorid-ammoniumsulfat-doppelsalz, zeigt, daß bei Gegenwart von

20 Mol. Salpetersäure das ionisierte Chlor zum maskierten Chlor in dem Verhältnis von 3 : 2 steht.

0.1061 g Salz lieferten sofort gefälltes AgCl 0.1241 g = 28.92 % Chlor,
0.1061 » » » im Filtrat » » 0.0800 » = 18.64 » » ,
Gesamtchlor 47.56 %.

Tübingen, 12. August 1907.

---

541. Amé Pictet und G. Court: Über einige neue Pflanzenalkaloide.

(Eingegangen am 14. August 1907.)

Nach einer von dem einen von uns aufgestellten Hypothese [1]) wäre die Bildung der Alkaloide in den Pflanzen auf zwei einander folgende Phänomene zurückzuführen:

1. den Zerfall der komplexen stickstoffhaltigen Gewebebestandteile, wie Eiweiß, Nucleine, Chlorophyll usw., wobei relativ einfach konstituierte basische Produkte entstehen würden,

2. die nachträgliche Komplikation der Moleküle dieser Produkte durch Kondensation mit anderen Verbindungen, die sich neben ihnen in der Pflanze vorfinden.

So würde sich eine Analogie zeigen zwischen den Desassimilationsvorgängen in den Pflanzen und denjenigen, die sich innerhalb des tierischen Organismus abspielen. Im letzteren sehen wir nämlich gewisse Abfallstoffe (Phenole, Skatol, Glykokoll, Cholalsäure) mit anderen Körpern, wie Schwefel-, Benzoe- oder Glucuronsäure, in Reaktion treten, und erst dann durch die Nieren oder die Leber in Gestalt komplizierterer, aber offenbar weniger giftiger oder leichter diffusionsfähiger Kondensationsprodukte eliminiert werden. Unserer Meinung nach dürfen die Alkaloide mit hohem Molekulargewicht und von bisweilen äußerst verwickelter Struktur, die man bisher aus einer großen Anzahl Pflanzen isoliert hat, ebensowenig wie das Harn-Indikan, die Hippursäure oder die Gallensäuren, als primäre Desassimilationsprodukte angesehen werden. Sie stellen vielmehr die Ergebnisse der sekundären, mannigfaltigsten Umformungen und Umwandlungen dar, welchen die ursprünglichen Zerfallstoffe nach ihrer Entstehung in den vegetabilischen Geweben unterliegen.

---

[1]) A. Pictet, Vortrag vor der Société Chimique de Paris am 2. Juni 1906, und Pharmazeutische Zeitung **1905**, Nr. 85 und 86.

Wenn diese Interpretation tatsächlich der Wahrheit entspricht, so sollte es möglich sein, in gewissen Fällen die vorübergehende Existenz der primären, einfachen Zerfallprodukte, sozusagen der Protoalkaloide, in den Pflanzen zu konstatieren und dieselben, wenigstens in kleinen Mengen, vor ihrer nachträglichen Komplikation zu isolieren. In diesem Gedanken haben wir einige Pflanzen auf ihren möglichen Gehalt an leicht flüchtigen, einfach konstituierten organischen Basen untersucht. Als erstes Versuchsmaterial wählten wir dazu sowohl Pflanzen, die bereits als alkaloidbildende bekannt sind, als solche, in denen noch keine Alkaloide aufgefunden worden sind. Es wurde von uns der Reihe nach studiert:

der Tabak (Blätter),
der schwarze Pfeffer (Früchte),
die kultivierte Mohrrübe (Blätter und Samen),
die Petersilie,
die Cocablätter.

Da unsere bisherigen Versuche nur in kleinem Maßstabe ausgeführt wurden, sind die erzielten Resultate zum Teil recht unvollständig geblieben. Aber sie sind durchweg positiv gewesen, in dem Sinne, daß alle von uns untersuchten Pflanzen leicht flüchtige und einfach zusammengesetzte Basen geliefert haben. Einige derselben konnten analysiert und genau charakterisiert werden; andere dagegen wurden in so geringer Menge erhalten, daß nur auf Grund ihrer Reaktionen einige Daten bezüglich ihrer chemischen Natur gewonnen werden konnten. Selbstverständlich sollte diese Untersuchung mit weit größeren Mengen Material und mit besseren Hilfsmitteln als diejenigen, über welche man in einem wissenschaftlichen Laboratorium verfügt, wieder aufgenommen werden. Wir glauben dennoch, daß das allgemeine Ergebnis unserer Beobachtungen einiges Interesse vom pflanzenchemischen Standpunkt aus bietet und als erste experimentelle Stütze der oben angeführten Hypothese betrachtet werden kann.

Bei der Extraktion der flüchtigen Basen sind wir in folgender, sehr einfacher Weise verfahren: die zuvor getrockneten und zerkleinerten Pflanzenteile wurden kurze Zeit in der Kälte mit einer verdünnten Natriumcarbonatlösung digeriert. Das Natriumcarbonat haben wir einer kaustischen Alkalilösung vorgezogen, um bloß die sich in der Pflanze als Salze vorfindenden Basen in Freiheit zu setzen, und die Gefahr nicht zu laufen, komplexere Verbindungen zu verseifen oder zu zersetzen. Dann wurden aus dem Gemisch alle flüchtigen Substanzen durch einen kräftigen Wasserdampfstrom abgeblasen. So erhielten wir in jedem Falle alkalisch reagierende Destillate, die sich als neben Ammoniak geringere Quantitäten organischer Basen ent-

haltend erwiesen. Diese Destillate wurden mit Salzsäure neutralisiert, zur Trockne eingedampft und im Rückstande die organischen Chlorhydrate vom Chlorammonium mittels absoluten Alkohols getrennt.

Eine einzige Ausnahme an diesem Verfahren haben wir bei der Extraktion der Tabaksalkaloide gemacht. Zur Gewinnung derselben sind wir nicht von den Blättern selbst ausgegangen, sondern von den konzentrierten Tabakslaugen, die fabrikmäßig durch Maceration des Tabaks (in unserem Falle aus Kentucky herstammend) in lauwarmem Wasser und Konzentrieren der Lösung im Vakuum gewonnen werden. Durch Destillation dieser Laugen mit Natronlauge haben wir die gesamten, darin enthaltenen Alkaloide abgeschieden und aus diesem Rohnicotin die flüchtigeren Anteile durch Fraktionierung getrennt.

Wir haben uns aber durch einen besonderen Versuch überzeugt, daß die so erhaltenen, niedrig siedenden Alkaloide nicht einer Zersetzung des Nicotins unter dem Einfluß des Alkalis ihre Entstehung verdanken und infolgedessen als im Blatte vorgebildet zu betrachten sind.

I. Alkaloide des Tabaks.

1230 g rohes, mittels festen Kalis sorgfältig getrocknetes Rohnicotin wurden der fraktionierten Destillation unterworfen. Das Sieden fängt bei 80° an, und bis 120° geht eine kleine Menge einer farblosen, sehr leicht flüchtigen Flüssigkeit über. Das Sieden hört dann auf, um erst gegen 240° wieder zu beginnen, bei welcher Temperatur das Nicotin überzudestillieren anfängt.

Die bei 80—120° siedende Flüssigkeit (deren Gewicht nur ca. 4 g betrug) wurde nochmals über Kali getrocknet und fraktioniert; sie ließ sich in zwei Teile trennen: von 80—90° (ca. 2 g) und von 105—110° (ca. 1 g). Von diesen beiden Fraktionen haben wir nur die erste genauer untersucht. Sie stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, deren intensiver Geruch zugleich an denjenigen des Piperidins und der Amine der Fettreihe erinnert. Sie ist in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar. Die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch und ist optisch inaktiv (mit einer Lösung von 0.5 g Substanz in 8 ccm Wasser wurde im 1 dm-Rohr keine Drehung beobachtet).

Die Analyse dieser Fraktion ergab folgendes Resultat:

0.1476 g Sbst.: 0.3794 g CO_2, 0.1474 g H_2O.

C_4H_9N. Ber. C 67.60, H 12.68.
C_5H_9N. » » 72.29, » 10.84.
Gef. » 70.10, » 11.09.

Aus diesen Zahlen war zu schließen, daß die betreffende Fraktion aus einem Gemisch der Basen C_4H_9N und C_5H_9N bestand. Zur

Trennung derselben schienen uns nach einigen Vorversuchen die Goldsalze am besten geeignet zu sein. Es wurde also das Basengemisch in Salzsäure gelöst und mit überschüssiger Goldchloridlösung versetzt. Der dabei entstandene gelbe, voluminöse Niederschlag erwies sich unter dem Mikroskop als aus zweierlei Krystallen bestehend. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus lauwarmem, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuertem Wasser gelang es uns, dieselben zu trennen. Ihre nähere Untersuchung ergab dann mit der größten Wahrscheinlichkeit ihre Identität mit zwei bereits bekannten Golddoppelsalzen, und zwar mit dem von Ladenburg [1]) und von Gabriel [2]) beschriebenen Chloraurat des Pyrrolidins und mit dem von Ciamician und Piccinini [3]) erhaltenen Chloraurat des N-Methyl-pyrrolins. Aus diesen Goldsalzen stellten wir noch einige andere Salze dar, deren Untersuchung die Charakterisierung der beiden Basen zu vervollständigen erlaubte.

Pyrrolidin, C_4H_9N.

Das Goldsalz ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim Konzentrieren der Lösung in hellgelben Blättchen aus. Bei 110° getrocknet, verlieren dieselben nichts an Gewicht, nehmen aber eine rote Farbe an, die beim Erkalten wieder verschwindet. Höher erhitzt, schmilzt das Salz bei 206° unter Zersetzung; die dabei entweichenden Dämpfe färben einen mit Salzsäure angefeuchteten Fichtenspan intensiv rot.

0.2386 g Sbst.: 0.1056 g CO_2, 0.0510 g H_2O. — 0.1809 g Sbst.: 0.0860 g Au.

$C_4H_9N.HCl.AuCl_3$. Ber. C 11.68, H 2.43, Au 47.98.
Gef. » 12.07, » 2.38, » 47.54.

Das Chlorhydrat bildet zerfließliche Krystalle. Mit Natriumnitrit behandelt, gibt es ein öliges Nitrosamin, welches, aus der Lösung mit Äther extrahiert, die Liebermannsche Reaktion zeigt.

Das Platinsalz ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol viel weniger löslich, und krystallisiert aus letzterem in durchsichtigen, orangegelben, wasserfreien Prismen, die bei ca. 190° sich schwärzen und bei 199° unter vollständiger Zersetzung schmelzen.

0.1134 g Sbst.: 0.0742 g CO_2, 0.0426 g H_2O. — 0.1354 g Sbst.: 0.0481 g Pt.

$(C_4H_9N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. C 17.41, H 3.63, Pt 35.32.
Gef. » 17.85, » 4.17, » 35.52.

Diese Eigenschaften stimmen genau mit denen überein, die von Ciamician, Ladenburg und Gabriel für die entsprechenden Salze des synthetischen Pyrrolidins angegeben worden sind.

---

[1]) Diese Berichte **19**, 782 [1886]; **20**, 442, 2215 [1887].
[2]) Diese Berichte **24**, 3234 [1891]. [3]) Diese Berichte **30**, 1790 [1897].

N-Methyl-pyrrolin, C_5H_9N.

Das Goldsalz ist in Wasser viel schwerer löslich als das vorhergehende und scheidet sich vor ihm bei der fraktionierten Krystallisation aus in Form breiter Nadeln, die eine viel dunkler gelbe Farbe besitzen und bei 190—192° ohne Zersetzung schmelzen. Erst bei weiterem Erhitzen zersetzt sich das Salz unter Ausstoßen von Dämpfen, die den Fichtenspan rot färben.

0.1516 g Sbst.: 0.0795 g CO_2, 0.0311 g H_2O. — 0.0796 g Sbst.: 0.0372 g Au.

$C_5H_9N.HCl.AuCl_3$. Ber. C 14.18, H 2.36, Au 46.62.
Gef. » 14.30, » 2.28, » 46.73.

Das Chlorhydrat ist sehr hygroskopisch: nach Behandlung mit Natriumnitrit und Extraktion mit Äther wird kein Rückstand erhalten, der die Liebermannsche Reaktion gibt.

Das Platinsalz bildet orangefarbene Nadeln, die sich in Wasser leicht, in Alkohol viel schwieriger lösen.

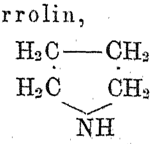
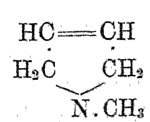
0.1068 g Sbst.: 0.0358 g Pt.

$(C_5H_9N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 33.85. Gef. Pt 33.52.

Das Pikrolonat krystallisiert aus Wasser in schönen, gelben, sternförmig gruppierten Prismen, die bei 222° unter Zersetzung schmelzen.

Die Analyse und Eigenschaften der Gold- und Platinsalze, welche den Angaben von Ciamician [1]) über das synthetische *N*-Methylpyrrolin vollkommen entsprechen, hätten genügen können, um die Natur der Base festzustellen. Um jeden Zweifel zu beseitigen, haben wir dennoch nach der Vorschrift von Ciamician und Magnaghi [2]) eine kleine Quantität *N*-Methylpyrrolin durch Reduktion des *N*-Methylpyrrols mittels Zinkstaub und Salzsäure bereitet und daraus das Pikrolonat dargestellt. Dasselbe erwies sich durch Aussehen und Schmelzpunkt (221°) als identisch mit dem entsprechenden Salze der Tabakbase.

Aus diesen Beobachtungen folgt, daß die von uns untersuchten Tabakslaugen, neben dem Nicotin und den anderen, von Pictet und Rotschy [3]) isolierten, weniger flüchtigen Alkaloiden, eine kleine Quantität (ungefähr 0.3% der Gesamtmenge der Alkaloide) bei 80—120° siedender Basen enthalten, unter welchen sich Pyrrolidin und *N*-Methyl-pyrrolin,


und


vorfinden. Der ammoniakalische und widerliche Geruch des Rohnicotins rührt von der Gegenwart dieser leicht flüchtigen Basen her

[1]) Diese Berichte **16**, 1541 [1883]; **18**, 725 [1885]; **30**, 1790 [1897].
[2]) Diese Berichte **18**, 725 [1885]. [3]) Diese Berichte **34**, 697 [1901].

denn. davon durch Rektifikation befreit, besitzt das reine Nicotin in der Kälte fast keinen wahrnehmbaren Geruch mehr.

Um uns zu vergewissern, daß diese Basen wirklich im Tabak präexistieren und nicht während der Extraktionsoperationen durch Zersetzung des Nicotins gebildet werden, haben wir folgenden Versuch gemacht:

100 g reines Nicotin wurden mit demselben Gewicht einer 20-prozentigen Natronhydratlösung 7 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Dann wurden die basischen Produkte wieder abgeschieden, mit Kali getrocknet und fraktioniert. Unter 240° ging kein Tropfen über, und die bei dieser Temperatur destillierende Flüssigkeit besaß das Drehungsvermögen des reinen Nicotins, ein Beweis, daß dasselbe durch die kochende Alkalilauge keine Veränderung erfahren hatte. Um so weniger kann offenbar eine Zersetzung während der viel kürzer dauernden Destillation der Tabakslaugen mit verdünntem Alkali eintreten. Noch unwahrscheinlicher scheint eine solche Zersetzung während der Bereitung der Laugen durch Ausziehen der Blätter mit lauwarmem Wasser und Konzentrieren im Vakuum eintreten zu können, so daß wir glauben, die von uns isolierten neuen Tabaksalkaloide als wirklich in der Pflanze existierend ansprechen zu dürfen.

II. Alkaloid des Pfeffers.

Als einziges Alkaloid der Früchte von Piper nigrum L. wird allgemein das Piperin betrachtet. Im Jahre 1889 kündigte dennoch Johnstone[1]) an, er hätte aus dem Pfeffer eine zweite, in sehr kleiner Menge darin enthaltene Base isoliert, welche sich vom Piperin durch ihre Flüchtigkeit mit den Wasserdämpfen unterscheidet. Er stellte ihr Platinsalz dar und schloß aus der Platinbestimmung, daß die Base nichts anderes als Piperidin sein konnte. Diese Angabe wurde später von Kayser[2]) bestritten, der bei derselben Behandlung des Pfeffers als flüchtige Base nur Ammoniak erhalten konnte.

Bei Wiederholung des Versuches sind wir zu einem Resultat gelangt, welches die Beobachtung Johnstones teilweise bestätigt. Wir fanden, daß der schwarze Pfeffer (wenigstens die von uns untersuchte, aus Singapore herstammende Probe) in der Tat kleine Mengen (ca. 0.01 %) einer flüchtigen Base enthält, daß dieselbe aber, obgleich sie sich in ihrer Zusammensetzung sehr dem Piperidin nähert, mit demselben nicht identisch ist.

---

[1]) Chem. News **58**, 233 [1889].

[2]) Ztschr. für öffentl. Chemie **10**, 137 [1904].

Durch Destillation von 3 kg gepulvertem, schwarzem Pfeffer mit Natriumcarbonat und Behandlung des Destillats in der oben angegebenen Weise konnten wir 0.3 g des Chlorhydrats einer organischen Base gewinnen. Dieses Chlorhydrat ist sehr hygroskopisch; in absolutem Alkohol gelöst, scheidet es sich daraus durch vorsichtigen Zusatz von trocknem Äther in langen, weißen Nadeln ab. Seine wäßrige Lösung färbt sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade rot. Mit Natronlauge entwickelt sie einen penetranten, scharfen Geruch, der von demjenigen des Piperidins verschieden ist. Das trockene Salz, mit Zinkstaub erhitzt, liefert dampfförmige Produkte, die eine rote, sehr intensive Fichtenspanreaktion geben.

Die kleine Menge des erhaltenen Chlorhydrats erlaubte uns nicht, die freie Base daraus darzustellen, und mußten wir uns mit dem Versuch begnügen, die Zusammensetzung und die chemische Natur des Alkaloids durch das Studium seiner Salze festzustellen. Dazu wählten wir wieder in erster Linie das Golddoppelsalz; dasselbe fällt in Form gelber, krystallinischer Flocken aus beim Versetzen der konzentrierten Lösung des Chlorhydrats mit Goldchlorid. Durch Umkrystallisieren aus lauwarmer, sehr verdünnter Salzsäure erhält man schöne Blättchen oder abgeplattete Nadeln von hochgelber Farbe, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind und bei 182° schmelzen; durch weiteres Umkrystallisieren bleibt der Schmelzpunkt konstant (der Schmelzpunkt des Piperidinchloraurats liegt bei 204—206°).

Das Gewicht des so gereinigten Goldsalzes betrug 0.4 g. Mit dieser geringen Menge Substanz war wenig Aussicht, mehr als eine einzige Analyse auszuführen. Dabei hatten wir aber noch das Unglück, daß durch ein Versehen bei der Verbrennung die Kohlenstoffbestimmung unbrauchbar wurde. Wenn wir uns trotzdem erlauben, die unvollständigen Resultate dieser Analyse hier anzugeben, so geschieht dies in ganz vorläufiger Weise, und weil im vorliegenden Falle der Kohlenstoffgehalt von untergeordneter Wichtigkeit für die Feststellung der Formel ist.

0.1500 g Sbst.: 0.0340 g H_2O. — 0.1636 g Sbst.: 0.0762 g Au.

$C_5H_9N.HCl.AuCl_3$.	Ber. C	14.18,	H 2.36,	Au 46.62.
$C_5H_{11}N.HCl.AuCl_3$.	» »	14.12,	» 2.82,	» 46.40.
	Gef. »	—	» 2.52,	» 46.58.

Der kleine Rest des Goldsalzes wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und aus dem regenerierten Chlorhydrat noch die zwei folgenden Salze dargestellt:

Durch Zusatz einer wäßrigen Lösung von Pikrolonsäure gab dieses Chlorhydrat einen krystallinischen, hellgelben Niederschlag. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 215—216° (unter Zersetzung) und

stieg nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser auf 217°. Das in derselben Weise dargestellte Pikrolonat des Piperidins bildete lange, feine Nadeln, deren Schmelzpunkt resp. Zersetzungspunkt bei 248° beobachtet wurde.

Die übrig bleibende Chlorhydratlösung wurde mit Platinchlorid versetzt, wobei keine Fällung eintrat. Das Gemisch wurde nun zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit kochendem Alkohol behandelt. Derselbe nahm aber bloß das überschüssige Platinchlorid auf, während das organische Doppelsalz ungelöst blieb. Dasselbe erwies sich unter dem Mikroskop als einheitlich und aus kleinen, durchsichtigen, orangefarbenen Prismen bestehend. Es schmolz bei 203° und zersetzte sich erst einige Grade höher unter Entweichen von Dämpfen, die den Fichtenspan rot färbten.

0.0365 g Sbst: 0.0124 g Pt.

$(C_5H_9N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 33.85.
$(C_5H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 33.62. Gef. Pt 33.97.

Der Vergleich dieses Chlorplatinats mit demjenigen des Piperidins zeigte ihre Verschiedenheit. Wie Wallach und Lehmann[1]) angegeben, und wie wir auch konstatiert haben, löst sich das Piperidinsalz in warmem Alkohol leicht auf und scheidet sich daraus beim Erkalten fast vollständig in Form schöner, gelber Nadeln wieder ab, die 1 Molekül Krystallalkohol enthalten und bei 191° unter gleichzeitiger heftiger Zersetzung schmelzen.

Diese wenigen Beobachtungen genügen, um zu zeigen, daß das von uns aus dem Pfeffer isolierte flüchtige Alkaloid kein Piperidin ist, sondern eine Pyrrolbase. Sie reichen aber nicht aus, um die Zusammensetzung dieser Base endgültig festzustellen. Nach unserer unvollständigen Analyse scheint die Formel C_5H_9N die wahrscheinlichste, wonach die Base als ein Methylpyrrolin zu betrachten wäre. In der Tat zeigt sie in ihren Salzen Ähnlichkeit mit dem *N*-Methylpyrrolin. Die Schmelzpunkte des Chloraurats und des Pikrolonats (182 und 217°) liegen denjenigen der entsprechenden Salze des *N*-Methylpyrrolins (191 und 222°) zwar nahe, doch scheint uns hier eine Identität nicht vorzuliegen. Möglicherweise könnte in dem neuen Pfefferalkaloid eins der noch unbekannten *C*-Methyl-pyrroline vorliegen. Wir beabsichtigen, die Darstellung der Base in größerem Maßstabe zu wiederholen und ihr Studium fortzusetzen.

Unterdessen schien es uns auch hier notwendig festzustellen, daß die gewonnene Base in den Pfefferkörnern präexistiert und nicht während der Extraktion aus dem Piperin entsteht. Zwar soll nach einer

---

[1]) Ann. d. Chem. **237**, 240.

Angabe von Gerhardt[1]) letzteres Alkaloid durch Kochen mit wäßrigen, kaustischen Alkalien nicht verändert werden. Trotzdem hielten wir folgenden Versuch für nicht überflüssig:

15 g reines, pulverisiertes Piperin wurden während 9 Stunden mit einer Lösung von 50 g Natriumcarbonat in 500 ccm Wasser am Rückflußkühler gekocht, das Gemenge darauf mit Wasserdämpfen behandelt und alles Übergehende in Salzsäure aufgefangen. Durch nachheriges Eindampfen der letzteren blieb ein kaum wägbarer Rückstand zurück, der sich nur zum Teil in Wasser wieder löste. Die so entstandene Lösung entwickelte durch Zusatz von Natronlauge keinen Geruch und gab mit Goldchlorid keinen Niederschlag. Somit ist bewiesen, daß das Piperin beim längeren Kochen mit kohlensaurem Natron kein flüchtiges basisches Zersetzungsprodukt liefert.

III. Alkaloide der Mohrrübenblätter.

43 kg getrocknete Blätter der kultivierten Mohrrübe, der Behandlung mit Natriumcarbonat und Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, lieferten uns einige Gramm eines organischen Chlorhydrats. Das Salz wurde in wenig Wasser wieder aufgenommen und die Lösung mit festem Kali versetzt. Dabei schied sich eine ölige Base aus, die mit Äther extrahiert wurde. Nach dem Trocknen über Kali wurde das Lösungsmittel abdestilliert, wobei es ca. 1 g der flüssigen Verbindung hinterließ. Wir beobachteten aber, daß der abdestillierte Äther stark alkalisch reagierte und demnach mitgerissene flüchtige Basen enthielt. Um dieselben wiederzugewinnen, haben wir den Äther mit Salzsäure geschüttelt und letztere eingedampft. Dem Rückstande konnten mittels absoluten Alkohols ca. 2 g eines organischen Chlorhydrats entzogen werden.

Die Destillation der Mohrrübenblätter liefert also zwei Basen von verschiedener Flüchtigkeit, die darin in äußerst geringer, aber nahezu gleicher Menge enthalten sind.

Leichtflüchtige Base.

Das Chlorhydrat ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Seine wäßrige Lösung nimmt beim Eindampfen eine hellrote Färbung an und entwickelt auf Zusatz von Alkali einen Geruch, der von demjenigen des Piperidins nicht zu unterscheiden ist.

Goldchlorid erzeugt in dieser Lösung einen gelben Niederschlag, der sich beim Erwärmen wieder auflöst und beim Erkalten sich in Gestalt schöner, hellgelber Nadeln ausscheidet, die bei 203° unter

[1]) Husemann-Hieger, Die Pflanzenstoffe S. 489.

Zersetzung schmelzen; die dabei entweichenden Dämpfe röten den Fichtenspan.

0.1239 g Sbst.: 0.0591 g Au. — 0.1471 g Sbst.: 0.0705 g Au.

$C_4H_9N.HCl.AuCl_3$. Ber. Au 47.98. Gef. Au 47.70, 47.93.

Die wäßrige Lösung des Chlorhydrats wird von Platinchlorid nicht gefällt; dampft man aber die Lösung zur Trockne ein und behandelt den Rückstand mit kochendem Alkohol, so löst er sich leicht darin. Beim Erkalten krystallisiert das Platinsalz in kleinen, gelben, durchsichtigen Prismen aus, die bei 193° unter Zersetzung schmelzen.

Diese beiden Salze, Chloraurat und Chlorplatinat, zeigten in ihrem Aussehen und Verhalten eine so große Übereinstimmung mit den entsprechenden Salzen des von uns aus dem Tabak gewonnenen Pyrrolidins, daß wir, trotz der etwas zu niedrig gefundenen Schmelzpunkte, keinen Zweifel an ihrer Identität haben. Wir glauben deshalb, die in der Mohrrübe enthaltene, leicht flüchtige Base bestimmt als Pyrrolidin ansprechen zu dürfen.

Schwerflüchtige Base.

Der Destillation unter gewöhnlichem Drucke unterworfen, geht die freie Base bei 240—250° als eine farblose, ölige Flüssigkeit über, deren Geruch auffallend demjenigen des Nicotins ähnelt. Sie ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich und reagiert gegen Lackmus stark alkalisch.

Für dieses Alkaloid schlagen wir den Namen Daucin vor. Die einzige Analyse, die wir mit der geringen Menge Substanz ausführen konnten, ergab Zahlen, die sehr genau mit der Formel $C_{11}H_{18}N_2$ stimmen.

0.1323 g Sbst.: 0.3595 g CO_2, 0.1230 g H_2O.

$C_{11}H_{18}N_2$. Ber. C 74.15, H 10.11.

Gef. » 74.11, » 10.33.

In ätherischer Lösung erwies sich das Daucin als rechtsdrehend:

$$c = 0.645,\ l = 1,\ \alpha = +0.05^{\circ},\ [\alpha]_D = +7.74^{\circ}.$$

Die Lösung der Base in Salzsäure ist ebenfalls rechtsdrehend. Auf dem Wasserbade eingeengt, bräunt sie sich etwas, nimmt aber die für die Pyrrolbasen charakteristische hellrote Färbung nicht an. Zur Trockne eingedampft, hinterläßt sie lange, konzentrisch gruppierte Nadeln des Chlorhydrats. Dieselben, mit etwas Zinkstaub erhitzt, geben die Fichtenspanreaktion nicht.

Die wäßrige Lösung des Chlorhydrats wird von Pikrolonsäure und von phosphormolybdänsaurem Ammonium hellgelb, durch Jodjodkaliumlösung braun gefällt; sie gibt aber keinen Niederschlag mit Gold-,

Platin- und Quecksilberchlorid, sowie mit Pikrinsäure, Kaliumbichromat, Ferricyankalium und Ammoniumoxalat. Zusatz von Natriumnitrit erzeugt die Fällung eines gelben Körpers, der sich in Äther und in Salzsäure auflöst, die Liebermannsche Reaktion aber nicht gibt.

Es ist eine gewisse Verwandtschaft zwischen Daucin und Nicotin nicht zu verkennen. Beide Alkaloide bieten in ihrem Geruch, ihren Siedepunkten und in gewissem Maße auch in ihrer Zusammensetzung große Analogie; sie unterscheiden sich dagegen durch die sehr verschiedenen Löslichkeiten ihrer Salze und durch den Umstand, daß das Daucin den Pyrrolkern nicht zu enthalten scheint.

IV. Alkaloid der Mohrrübensamen.

Durch Destillation von 500 g Samen mit Natriumcarbonatlösung und Sättigen des Destillats mit Salzsäure erhielten wir eine kleine Menge eines organischen Chlorhydrats. Dasselbe ist krystallinisch, weniger hygroskopisch als die vorhergehenden und gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub die Pyrrolreaktion in ganz ausgesprochener Weise.

Beim Versetzen der Lösung dieses Salzes mit Goldchlorid entsteht ein unlösliches, bei 172—175° unter Zersetzung schmelzendes Chloraurat. Diese Tatsache zeigt, daß das Alkaloid der Mohrrübensamen mit keinem der beiden Alkaloide der Blätter identisch ist. Die Menge des Goldsalzes reichte zu einer Analyse nicht aus.

V. Alkaloid der Petersilie.

Aus 3 kg getrockneter Petersilienblätter haben wir eine sehr geringe Quantität eines undeutlich krystallinischen, bräunlich gefärbten Chlorhydrates gewonnen. Zu seiner Reinigung wurde es in wenig Wasser wieder aufgenommen und mit einigen Tropfen Sublimatlösung versetzt, wobei der größte Teil der Verunreinigungen als braune Flocken ausgefällt wurde. Die davon abfiltrierte und vom überschüssigen Quecksilberchlorid durch Schwefelwasserstoff befreite Lösung läßt dann beim Eindampfen einen fast farblosen, hygroskopischen Rückstand zurück. Derselbe gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub die Pyrrolreaktion. Mit Alkali versetzt, entwickelt er den Geruch nach Aminen der Fettreihe. Seine wäßrige Lösung wird von Gold- und von Platinchlorid nicht gefällt. Mit Pikrolonsäure gibt sie einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der aus feinen, mikroskopischen, bei 210° schmelzenden Nadeln besteht.

VI. Alkaloid der Cocablätter.

1500 g getrocknete Cocablätter lieferten uns einige Centigramm eines organischen Chlorhydrats, welches, mittels Quecksilberchlorid gereinigt, folgende Reaktionen gab:

Intensive Rotfärbung des Fichtenspans beim Erhitzen mit Zinkstaub. Scharfen, pyrrolinartigen Geruch beim Versetzen mit Alkali. Gelbe, flockige Fällung mit Pikrolonsäure. Keine Fällung, auch in konzentrierter Lösung, mit Platinchlorid, Goldchlorid und Pikrinsäure.

Die in diesem Salze enthaltene Base ist danach sicher verschieden von dem Hygrin, $C_8H_{15}NO$, welches von Liebermann[1]) in gewissen Cocaarten entdeckt worden ist. Hygrin ist zwar mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig und gibt die Pyrrolreaktion beim Erhitzen seiner Salze, aber es liefert mit Pikrinsäure ein in kaltem Wasser unlösliches, aus schönen, gelben, bei 148° schmelzenden Nadeln bestehendes Pikrat.

Zusammenfassung.

Aus dem vorhergehenden ist zu ersehen, daß die fünf von uns untersuchten Pflanzen: Tabak, Pfeffer, Mohrrübe, Petersilie und Coca in ihren Blättern oder Früchten kleine Mengen mit Wasserdämpfen flüchtiger Basen in Gestalt durch Natriumcarbonat zerlegbarer Salze enthalten. Mit Ausnahme des Daucins gehören diese sämtlichen Basen der Pyrrolreihe an und geben die charakteristische rote Fichtenspanreaktion, wenn man ihre Salze mit oder ohne Zusatz von Zinkstaub erhitzt.

Einige dieser neuen Alkaloide konnten wir mit bereits bekannten Verbindungen identifizieren, so die Tabakbasen mit Pyrrolidin und *N*-Methyl-pyrrolin und eine der Mohrrübenbasen mit dem Pyrrolidin. Außerdem haben wir wahrscheinlich gemacht, daß die flüchtige Base der Pfefferkörner nach der Formel C_5H_9N zusammengesetzt ist und ein Methyl-pyrrolin darstellt.

Aus diesen Ergebnissen scheinen uns folgende Schlußfolgerungen gezogen werden zu können:

Bemerkenswert ist vor allem die Anwesenheit des mehr oder weniger vollständig hydrierten Pyrrolkerns in sämtlichen von uns isolierten Basen. Diese Analogie in der chemischen Konstitution scheint uns auf einen gemeinsamen Ursprung dieser Basen zu deuten und sie als Spaltungsprodukte einer und derselben Muttersubstanz, in welcher dieser Pyrrolkern vorgebildet ist, auffassen zu lassen. Nun ist durch die Arbeiten von Emil Fischer, von Küster und von Nencki festgestellt worden, daß dieser Kern im Molekül zweier im Pflanzenreich allgemein verbreiteter Substanzen enthalten ist, nämlich im Eiweiß und im Chlorophyll. Man ist also berechtigt, in dem einen oder dem

---

[1]) Diese Berichte **22**, 679 [1889].

anderen dieser Stoffe die Ursprungsquelle der in Frage stehenden einfachen Basen zu erblicken.

Im Chlorophyll ist aller Wahrscheinlichkeit nach der Pyrrolkern mit einem reduzierten, aromatischen Ringe unter Bildung eines Isoindolkomplexes kondensiert, und es ist wohl kaum anzunehmen, daß er aus diesem Komplex leicht abgespalten werden und zur Bildung der von uns aufgefundenen Basen beitragen kann. Im Eiweiß hingegen ist der vollständig hydrierte Pyrrolkern mit den übrigen Atomgruppen des Moleküls durch eine einzige einfache Bindung zusammengehalten und muß deshalb seine Lostrennung viel leichter von statten gehen. Zwischen dem Prolin, dem konstanten Produkt der hydrolytischen Spaltung aller Eiweißkörper, und dem von uns aus den Blättern des Tabaks und der Mohrrübe extrahierten Pyrrolidin ist übrigens die konstitutionelle Verwandschaft zu eng, als daß man beiden Verbindungen nicht den gleichen Ursprung zuerkennen sollte.

Wir glauben nun, daß es die vegetabilischen Eiweißstoffe sind, auf deren Kosten die Bildung der von uns isolierten Pyrrolbasen in der Pflanze erfolgt. Wir sind weiter der Meinung, daß diese einfachen Basen als die Protoalkaloide aufgefaßt werden müssen, deren nachträgliche mannigfaltige Umformungen (durch Methylierung, Kondensationen, Kernerweiterung usw.) die Bildung der komplizierteren Alkaloide (Nicotin, Piperin, Cocain, Daucin), denen man neben ihnen in der Pflanze begegnet, zur Folge haben.

Beachtenswert scheint uns noch, daß fünf, verschiedenen Familien angehörende und sozusagen aufs Geratewohl gewählte Pflanzen in bezug auf ihren Gehalt an flüchtigen Basen ausnahmslos dasselbe Resultat ergeben haben. Man wäre versucht, daraus den Schluß zu ziehen, daß die Bildung dieser Basen auf einem allgemeinen biochemischen Prozeß beruht und in allen Pflanzen vor sich geht. Wenn bisher die meisten Pflanzen aber als zur Produktion von Alkaloiden unfähig betrachtet worden sind, so ist vielleicht dies dem Umstande zuzuschreiben, daß sie über Mittel und Wege verfügen, die stickstoffhaltigen Überbleibsel des Eiweißzerfalls rasch zu zerstören, während die anderen, alkaloidführenden Pflanzen sich darauf beschränken müssen, diese Überbleibsel möglichst unschädlich zu machen, indem sie dieselben in kompliziertere, weniger giftige oder diffusionsfähige Verbindungen überführen und alsdann in bestimmten Zellen oder besonderen Geweben aufspeichern.

Genf, Universitätslaboratorium.

542. J. Breslauer und Amé Pictet: Über einige Kondensationsprodukte des Formaldehyds.

(Eingegangen am 14. August 1907.)

Anläßlich einer Reihe von Untersuchungen über die Anwendung von Formaldehyd als Methylierungsmittel haben wir folgende Beobachtungen gemacht.

I. Formaldehyd und Phthalimid.

3 g Phthalimid werden mit 1.5 g 40-prozentiger Formaldehydlösung 3—4 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 150—160° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren erfolgt unter heftiger Kohlensäure-Entwicklung die Abscheidung langer Nadeln. Man filtriert, wäscht mit kaltem Wasser aus, preßt auf Tontellern ab und krystallisiert aus einem Gemisch von Petroleumäther und Benzol um. Die bei 132° schmelzenden Krystalle werden der Destillation unterworfen und der zwischen 280° und 300° übergehende Anteil nochmals aus Alkohol umkrystallisiert oder durch Sublimation gereinigt. Die so gewonnene Substanz ist Methyl-phthalimid.

0.1291 g Sbst.: 0.3176 g CO_2, 0.0503 g H_2O.

$C_9H_7NO_2$. Ber. C 67.08, H 4.35.

Gef. » 67.09, » 4.36.

Bei Anwendung des von Eschweiler[1]) geschilderten Verfahrens erhält man nur Oxymethyl-phthalimid, welches auch auf ähnliche Weise von Sachs[2]) dargestellt worden ist.

II. Formaldehyd und Succinimid.

Der gleiche Versuch, auf das Succinimid ausgedehnt, führte zu einem in langen, farblosen Pyramiden krystallisierenden, bei 200—202° schmelzenden Körper, der sich mit dem von Bechert[3]) dargestellten Methylendisuccinimid,

$$\begin{matrix} CH_2-CO \\ \vert \\ CH_2-CO \end{matrix} > N.CH_2.N < \begin{matrix} CO-CH_2 \\ \vert \\ CO-CH_2 \end{matrix} ,$$

als identisch erwies.

0.1085 g Sbst.: 0.2037 g CO_2, 0.0482 g H_2O.

$C_9H_{10}N_2O_4$. Ber. C 51.41, H 4.76.

Gef. » 51.27, » 4.94.

---

1) Diese Berichte **38**, 880 [1905]. 2) Diese Berichte **31**, 3230 [1899].

3) Journ. für prakt. Chem. [2] **50**, 3.

III. Formaldehyd und Phenol.

Man trägt 94 g Phenol in 150 ccm Formaldehydlösung ein und läßt unter Umrühren 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzufließen. Die sich bald abscheidende obere Schicht wird mit einem Überschuß 20-prozentiger Natronlauge versetzt und der Destillation unterworfen. Das Destillat wird hierauf mit Kaliumcarbonat gesättigt und mit Äther extrahiert. Man erhält so eine intensiv riechende, wasserhelle Flüssigkeit, welche zunächst unter vermindertem Drucke, darauf bei Atmosphärendruck fraktioniert wird. Der zwischen 197° und 200° übergehende Anteil besitzt das spezifische Gewicht 1.0814 bei 12°, ist in Alkalien und kohlensauren Alkalien unlöslich und mit Wasserdämpfen flüchtig.

0.2287 g Sbst.: 0.5843 g CO_2, 0.1492 g H_2O. — 0.1399 g Sbst.: 0.3568 g CO_2, 0.0915g H_2O.

$C_8H_{10}O_2$. Ber. C 69.56, H 7.25.
Gef. » 69.68, 69.55, » 7.29, 7.27.

Durch Schütteln der Flüssigkeit mit Bromwasser erhält man ein in farblosen, seidenglänzenden Nadeln krystallisierendes Dibromsubstitutionsprodukt, welches einen angenehmen Geruch besitzt und bei 112—113° schmilzt.

0.1564 g Sbst.: 0.1847 g CO_2, 0.0398 g H_2O. — 0.1783 g Sbst.: 0.2271 g AgBr.

$C_8H_8Br_2O_2$. Ber. C 32.43, H 2.70, Br 54.06.
Gef. » 32.21, » 2.83, » 54.20.

Da Molekularformel und Eigenschaften unseres Kondensationsproduktes eine große Übereinstimmung mit denjenigen des Bernheimerschen Kaffeols[1]) aufwiesen, wurde zum Zwecke der Identifizierung beider Körper die Kalischmelze angewandt; es gelang uns aber nicht, auf diese Weise aus unserem Körper Salicylsäure zu erhalten. Hingegen entstand durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter Salpetersäure Pikrinsäure (Schmp. 123°).

0.1348 g Sbst.: 0.1550 g CO_2, 0.0182 g H_2O. — 0.0997 g Sbst.: 16.7 ccm N (20°, 727 mm).

$C_6H_2(NO_2)_3(OH)$. Ber. C 31.44, H 1.31, N 18.34.
Gef. » 31.36, » 1.51, » 18.44.

Gegenüber Acetyl- resp. Benzoylchlorid verhält sich der Körper indifferent, mit Eisenchlorid gibt er keine Färbung.

Diese Tatsachen führen zu der Annahme, daß das Kondensationsprodukt nur ein Methylenglykol-methyl-phenyl-äther folgender Konstitution sein kann:

$$C_6H_5.O.CH_2.O.CH_3.$$

[1]) Monatsh. für Chem. 1, 456.

Um hierüber Gewißheit zu erlangen, versuchten wir, dasselbe auf andere Weise darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde Phenolkalium mit Chlormethyläther, $CH_3.O.CH_2Cl$, anderthalb Stunden am Rückflußkühler gekocht, der Kolbeninhalt alsdann mit Kalilauge geschüttelt und das darin unlösliche Öl durch fraktionierte Destillation gereinigt. Der dabei bei 197—200° übergehende Anteil erwies sich als mit dem Kondensationsprodukt aus Phenol und Formaldehyd vollkommen identisch.

0.1681 g Sbst.: 0.4284 g CO_2, 0.1120 g H_2O.

$C_8H_{10}O_2$. Ber. C 69.56, H 7.25.

Gef. » 69.50, » 7.40.

IV. Formaldehyd und α-Naphthol.

Man erwärmt 28.8 g α-Naphthol mit 22.5 g Formaldehydlösung und etwa 10 g Kaliumcarbonat 1 Stunde lang auf dem Wasserbade. Das sich bildende schwarze Reaktionsprodukt wird nach dem Filtrieren in Alkohol aufgenommen. Wasser fällt dann aus der alkoholischen Lösung einen hellroten Körper aus, der nach dem Trocknen ein dunkelbraunes, amorphes, unschmelzbares Pulver darstellt. Dasselbe löst sich in Alkohol, Chloroform und Benzol mit schön roter, in Alkalien mit tiefblauer Farbe. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{23}H_{16}O_3$, wonach seine Bildung wahrscheinlich nach folgender Gleichung angenommen werden muß:

$$2\,C_{10}H_8O + 3\,CH_2O + O = C_{23}H_{16}O_3 + 3\,H_2O.$$

0.1983 g Sbst.: 0.5910 g CO_2, 0.0824 g H_2O.

$C_{23}H_{16}O_3$. Ber. C 81.18, H 4.69.

Gef. » 81.28, » 4.65.

Destilliert man den roten Körper für sich, so erhält man ein rotes, schweres Öl, welches bei der Fraktionierung zum größten Teil bei 275—282° übergeht und beim Abkühlen erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus einem Gemische von 4 Teilen Petroleumäther und 1 Teil Benzol erhält man kleine, hellgelbe, bei 79—80° schmelzende Krystalle, die sich in Alkalien lösen, daraus durch Kohlensäure gefällt werden, und mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung geben.

0.1001 g Sbst.: 0.3273 g CO_2, 0.0492 g H_2O.

$C_{22}H_{16}O$. Ber. C 89.18, H 5.41.

Gef. » 89.18, » 5.46.

Genf, Universitätslaboratorium.

543. Carl Bülow: Über Azoverbindungen der Bis-[1.3-Ketocarbonsäureester]-oxalsäuredihydrazone.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 25. Juni 1907.)

Hydrazin, Phenylhydrazin und seine Homologen liefern mit Acetessigester unbeständige Hydrazone, die durch intramolekulare Alkoholabspaltung außerordentlich leicht in Pyrazolonderivate übergehen. In dieser Eigenschaft ist wohl der Grund zu suchen, weshalb man Abkömmlinge solcher labilen Kombinationen noch nicht dargestellt hat.

Wendet man an Stelle jener Basen Acylhydrazine an, so erhält man Hydrazone, die so beständig sind, daß Curtius sogar von ihnen aussagt: sie ließen sich »auf keine Weise in ein Pyrazolonderivat überführen«. Sein Untersuchungsresultat hat keine Gültigkeit für das von Bülow und Lobeck[1]) kürzlich bearbeitete Bis-acetessigester-[oxalsäuredihydrazon]. In dieser Verbindung liegt ein Körper vor, der nicht nur geeignet erscheint, die Eigenschaften der Methylengruppe selbst, sondern auch die Kondensierbarkeit seiner methylensubstituierten Derivate zu heterocyclischen Fünfringen einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen.

Ich habe mich zunächst mit der Frage beschäftigt, wie sich die einfache Atomgruppierung

$$\begin{array}{l} R'.C:N.NH.CO.R'' \\ \quad CH_2.COOR \end{array}$$

in essigsaurer Lösung gegen Diazoniumchlorid verhält und gefunden, daß in glatter Weise *o*-Azoacylhydrazone entstehen. Daraus ist zu folgern, daß in einer offenen Kette das zwischen einer Carbäthoxyl- und einer Acylhydrazongruppe stehende Methylen dieselbe Reaktionsfähigkeit zeigt wie bei den aliphatischen 1.3-Ketosäureestern oder den 1.3-dialkylsubstituierten Pyrazolonen.

Etwas komplizierter liegt der Fall, wenn man bei diesen Untersuchungen nicht die Acetessigesterkombinationen von Hydraziden der Monocarbonsäuren anwendet, sondern diejenigen der Dicarbonsäuren, z. B. das obengenannte Hydrazon von der Zusammensetzung:

$$\begin{array}{lcr} & CH_3.C:N.NH.CO.CO.NH.N:C.CH_3 & \\ COOC_2H_5.CH_2 & & H_2C.COOC_2H_5 \end{array}$$

[1]) Bülow und Lobeck, diese Berichte 40, 708 [1907].

Man ersieht aus der Formel: Ist die Kombinationsmöglichkeit überhaupt erwiesen, so kann die Vereinigung des »Komponenten«[1]) mit der Diazoverbindung nicht nur äquimolekular vor sich gehen, sondern auch so, daß zwei Moleküle der letzteren mit einem Molekül des Hydrazons zusammentreten zu den 1.2-Azohydrazonen:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} CH_3.\dot{C}(:N.NH.CO.CO.HN.N:)\dot{C}.CH_3 \\ \quad CH_2.CO_2C_2H_5 \qquad C_2H_5O_2C.CH.[N:N.C_6H_5] \end{array}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} CH_3.\dot{C}(:N.NH.CO.CO.NH.N:)\dot{C}.CH_3 \\ [C_6H_5.N:N].CH.COOC_2H_5 \quad C_2H_5OOC.HC.[N:N.C_6H_5]. \end{array}$$

Das [Anilin-azo-acetessigester](acetessigester)-oxalsäuredihydrazon (I) bildet sich nur dann, wenn man die Kuppelung in so verdünnt wäßrig-alkoholischer Lösung vor sich gehen läßt, daß das Kombinationsprodukt sich sofort ausscheiden kann. Nimmt man dagegen eine so große Menge Weingeist, daß seine Fällung nicht erfolgt, so ist die bei weitem überwiegende Masse der schwerlöslichen neuen Verbindung das Bis-[anilin-azo-acetessigester]-oxalsäuredihydrazon (II), selbst dann, wenn man äquimolekulare Quantitäten Diazoniumsalz und Dihydrazon anwandte.

Am einfachsten und in ergiebigster Ausbeute stellt man das Präparat II dar, wenn man den umgekehrten Weg einschlägt: zuerst aus Diazobenzol und Acetessigester [Anilin-azo]-acetessigester gewinnt und dieses in alkoholischer Lösung mit Oxalsäuredihydrazid zusammenlegt.

Während das Bis-[acetessigester]-oxalsäuredihydrazon eine verhältnismäßig lockere Molekularbindung zeigt, da es bereits durch Kochen mit Wasser in seine Komponenten zerfällt, ist in vollem Gegensatz dazu das Bis-[(anilin-azo)-acetessigester]-oxalsäuredihydrazon in sich weit fester gefügt. Nur in seinem Verhalten gegen Phenylhydrazin gleicht es ganz dem ersten. Kocht man seine eisessigsaure Lösung mit der bimolekularen Menge der Base, so entsteht in quantitativer Ausbeute das bei 155—156° schmelzende 1-Phenyl-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon der Gleichung:

$$\left[\begin{array}{l} [C_6H_5.N:N].C.CO.OC_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_3.C:N.NH.CO. \end{array}\right]_2 + 2\,C_6H_5.NH.NH_2$$

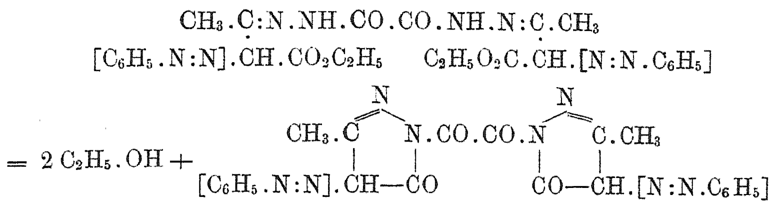
$$= 2\begin{array}{l} [C_6H_5.N:N].C{-}CO \\ \qquad\qquad\quad |\qquad >N.C_6H_5 \\ \qquad\quad CH_3.C{=}N \end{array}$$

$$+ 2\,C_2H_5.OH + NH_2.NH.CO.CONH.NH_2$$

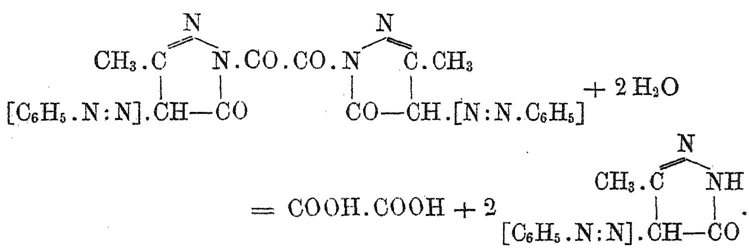
gemäß.

[1]) Bülow, Chemische Technologie der Azofarbstoffe.

Erhitzt man das Bis-[(anilin-azo)-acetessigester]-dihydrazon etwa 15 Minuten auf 225°, so zerfällt es ziemlich glatt — indem sich nur geringe Mengen einer rotbraunen Schmiere bilden — unter Alkoholabspaltung in 1.1-Oxalyl-bis-[3-methyl-4-(anilin-azo)-5-pyrazolon, das erste Glied einer neuen Reihe von Pyrazolonderivaten:



Seine Zusammensetzung ermittelten wir außer durch Elementaranalyse auch durch Aufspaltung mittels Kalilauge oder Pyridin, wobei wir neben dem von v. Rothenburg bereits aus Diazoniumchlorid und 3-Methyl-5-pyrazolon gewonnenen 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon auch Oxalsäure in Form ihres Calciumsalzes zu isolieren vermochten. Der Reaktionsverlauf entspricht also der Gleichung:



Diese Abhandlung gibt mir Anlaß, mich mit einem Artikel der HHrn. Curtius, Darapsky und Müller [1]) zu befassen, in welchem sie sich mit zwei [2]) meiner Arbeiten beschäftigen. Über den ersten Teil ihrer Polemik werde ich mich bei anderer Gelegenheit aussprechen können.

Zunächst stellen die Herren die Behauptung auf (l. c. S. 1474—1475): »Die unter Leitung von Curtius ausgeführte Arbeit von Schöfer und Schwann umfaßt 16 Druckseiten, diejenige von Bülow und Lobeck 11. Demnach hat es den Anschein (!), als ob es sich um eine recht beträchtliche Vervollständigung handle. Die nähere Betrachtung führt zu einem anderen Ergebnis«. Dazu bemerke ich:

---

[1]) Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **40**, 1470 [1907].

[2]) Bülow, diese Berichte **39**, 4106 [1906].

[3]) Bülow und Lobeck, diese Berichte **40**, 707 [1907].

Schon die beiden angegebenen Seitenzahlen sind unrichtig; außerdem aber hätten die Herren, um nicht falsche Anschauungen zu erwecken, hinzufügen sollen, daß sich unsere Publikation durchaus nicht mit dem gesamten wesentlichen Inhalt ihrer vor 12 Jahren veröffentlichten 17 Seiten beschäftigt [1]), sondern — und selbst da nur völlig nebenbei — mit den vier folgenden, negierenden Zeilen der Verfasser: »Durch Einwirkung von Malonhydrazid auf Acetessigester konnte kein einheitliches Produkt erhalten werden (l. c. S. 190)« und »Acetessigester gab beim Erhitzen mit Succinhydrazid kein einheitliches Produkt (l. c. S. 193)«.

Lediglich hierzu bemerkten wir in unserer Arbeit (l. c. S. 708): »Diese ergebnislosen Versuche dürften wohl die Ursache gewesen sein, daß das in derselben Arbeit von Curtius, Schöfer und Schwann S. 194 beschriebene Oxalsäuredihydrazid nicht mehr auf sein Verhalten gegen acetessigsaures Äthyl untersucht worden ist.« Diese Lücke füllten wir aus, indem wir das bis dahin völlig unbekannte Bis-acetessigester-[oxalsäuredihydrazon] herstellten und insonderheit über seine Zersetzungsprodukte eine 12 Seiten lange Experimentaluntersuchung veröffentlichten. Sie hat mit der von Curtius, Darapsky und Müller herangezogenen Arbeit von Schöfer und Schwann in ihrem ganzen Inhalt und Wesen nichts weiter gemein, als daß wir das von ihnen vor 15 Jahren (Dissert. 1892) gewonnene Oxalsäuredihydrazid als Ausgangsmaterial benutzten.

Diese Tatsachen dürften genügen zur Erläuterung und Klärung der anfangs citierten Sätze der HHrn. Curtius, Darapsky und Müller.

Des weiteren wird von ihnen zu unserer Aufspaltung des Bis-acetessigester-[oxalsäuredihydrazons], wonach als Endprodukte der Reaktion cyclisches Oxalhydrazid, Alkohol und das Pyrazolonderivat, $C_8H_8O_2N_2$ entstehen, bemerkt: »Daß diese Beobachtung neues kaum (!) enthält«, da Curtius bereits im Journ. für prakt. Chem. **50**, 284 [1894] die Zerlegung der Hydrazide zweibasischer Säuren (!) besprochen habe. Außer der, jedem unbefangenen Chemiker sofort ins Auge fallenden erheblichen Differenz der Ausgangsmaterialien, ist aber noch weiterhin zu berücksichtigen, daß bei seiner Untersuchung des Dicarbonsäuredihydrazids Curtius und seine Mitarbeiter selber die Frage noch garnicht entschieden haben, ob dabei »Hydrazioxalyl« oder »Dioxalsäurehydrazid« entstanden ist; denn sie gewinnen durch Einwirkung von salpetriger Säure (!) oder von Quecksilber-

[1]) Journ. für prakt. Chem. **51**, 180—196 [1895].

oxyd (!) auf Oxalhydrazid (!) ein Produkt, dessen überhaupt nicht mitgeteilte Analysen »nur annähernd auf die Formeln $\begin{array}{l} \mathrm{CO-NH} \\ \cdot \qquad \cdot \\ \mathrm{CO-NH} \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} \mathrm{CO-NH-NH-CO} \\ \cdot \qquad\qquad\qquad \cdot \\ \mathrm{CO-NH-NH-CO} \end{array}$ stimmen«. (Journ. für prakt. Chem. [2] **51**, 195.)

Da die Frage der Zersetzung des Oxalsäuredihydrazids demgemäß in rein wissenschaftlich-chemischem Sinne noch nicht erledigt ist, so haben wir es mit Recht »unterlassen, auf diese naheliegende (!) Analogie hinzuweisen.«

Unsere bei erhöhter Temperatur, auf trockenem Wege durchgeführte Reaktion, wobei wir, von dem Bis-acetessigester-[oxalsäuredihydrazon] (!) ausgehend, einen »hochschmelzenden«, äußerst schwer verbrennlichen Körper erhielten, hat mit den von Curtius erwähnten Gewinnungsarten garnichts zu tun. Es ließ sich keineswegs mit irgend welcher Sicherheit voraussagen, welche Reaktionsprodukte entstehen würden. Wenn wir unsere »hochschmelzende Substanz« als »cyclisches Oxalsäurehydrazid« bezeichnen, so geschah es, weil wir, unter Anwendung teilweise neuer Methoden, als seine alleinigen Spaltkörper Oxalsäure, die Curtius experimentell »nicht nachweisen konnte« (Journ. für prakt. Chem. [2] **52**, 224) und Hydrazin auffanden. Das nennen die Herren »eine nochmals entdeckte Spaltung!«

Von wesentlichster Bedeutung war für uns aber die Führung des Beweises, daß die Behauptung des Hrn. Curtius, wonach »die Kondensationsprodukte von β-Ketonsäureestern mit primären Säurehydraziden auf keine Weise in ein Pyrazolonderivat übergeführt werden konnten« (Journ. für prakt. Chem. [2] **50**, 284) unhaltbar geworden ist; denn es entsteht bei der Aufspaltung unseres Bis-acetessigester-[oxalsäuredihydrazons] tatsächlich ein Pyrazolonderivat. Curtius hatte es in Händen, ermittelte seine Zusammensetzung aber nicht (l. c. S. 310). Als »einfachen Grund (!)« dafür geben Curtius, Darapsky und Müller an, daß die sofort von uns erkannten Schwierigkeiten bei der Elementaranalyse für ihren Mißerfolg maßgebend gewesen seien, ohne zu bedenken, daß der Fortschritt in der Erkenntnis gerade auf der Überwindung entgegenstehender Hindernisse beruht.

Ber. **40**, S. 1477 schreiben die Herren dann weiter: »Um so ausführlicher verbreitet sich Bülow über sämtliche, bis jetzt von Curtius und seinen Schülern dargestellte Kondensationsprodukte primärer Säurehydrazide mit Acetessigester« usw. Diese Bemerkung bezieht sich auf meine Literaturzusammenstellung unter dem Strich, wodurch ich den Beweis erbringe, daß Curtius sich mit der Zer-

setzung der erwähnten Hydrazone auf pyrogenem Wege überhaupt noch nicht eingehender beschäftigt hat, weil, seiner Meinung nach, »zu einem näheren Studium ihrer Umwandlungen um so weniger Anlaß war, als hierbei kaum etwas neues zu erwarten war.«

Diese Anschauung dürfte, außer durch unsere erste Publikation, auch durch die vorliegende Abhandlung und andere, noch folgende widerlegt werden. Einen anderen Vorwurf der HHrn. Curtius, Darapsky und Müller, daß wir die Arbeiten des Hrn. L. Wolff (diese Berichte **37**, 2830 [1904] und **38**, 3037 [1905]) über den bei 247° schmelzenden Körper nicht erwähnt haben, erkennen wir an unter dem Ausdrucke lebhaften Bedauerns.

Seine Beobachtung kann uns aber nur als ein sehr willkommener, bestätigender Beitrag zu der von uns aufgestellten Zersetzungsgleichung des Bis-acetessigester-[oxalsäuredihydrazons] sein, da wir aus dessen, von uns quantitativ ergründeten Spaltungsprozeß folgern mußten, daß, als ein unter den obwaltenden Versuchsbedingungen (225°) nicht faßbares Zwischenprodukt der pyrogenen Aufspaltung, das (Wolffsche) Azin des Acetessigesters entstehen müsse.

Experimenteller Teil

(unter Mitwirkung von Martin Lobeck).

[Anilin-azo-acetessigester]-(acetessigester)-oxalsäure-dihydrazon,

$$CH_3.C:[N.NH.CO.CO.NH.N]:C.CH_3$$
$$COOC_2H_4.CH.[N:N.C_6H_5] \qquad H.CH.COOC_2H_5.$$

Man läßt eine aus 2.7 g Anilin, 10 g »reiner Salzsäure« und 10.9 ccm einer rund 20-prozentigen Natriumnitritlösung hergestellte, möglichst konzentrierte Diazoniumchloridsolution langsam einlaufen in eine Lösung von 5 g Bis-[acetessigester]-oxalsäuredihydrazon in 100 ccm Weingeist, zu welcher die $2^1/_2$ Molekülen entsprechende Menge Natriumacetatlösung bei niedrigerer Temperatur hinzugefügt worden war. Letztere Experimentalbedingung ist deshalb von Bedeutung, weil das genannte Dihydrazon, wie Bülow und Lobeck vor kurzem nachgewiesen haben[1]), bei erhöhter Temperatur von dem essigsauren Alkali leicht in Oxalsäure und Methylpyrazolon gespalten wird.

Nach kurzer Zeit nimmt die Reaktionsflüssigkeit eine gelbe Färbung an. Bald darauf beginnt sich ein teils fester, teils harziger Körper auszuscheiden, der indessen nach einigen Stunden völlig erstarrt ist.

Um sekundäre Wechselwirkungen auszuscheiden, goß man die wäßrig-alkoholische Lösung ab, trotzdem sie noch reichliche Mengen von Phenyl-

[1]) Bülow und Lobeck, diese Berichte **40**, 717 [1907].

diazoniumsalz enthielt, die durch Kupplung mit alkalischer *R*-Salzlösung titrimetrisch bestimmt werden konnten. Das gelbe Reaktionsprodukt wird mehrere Male mit kaltem Wasser ausgezogen und dann mit 80 ccm Spiritus zum Sieden erhitzt. Ungelöst bleiben 0.6 g. Aus der alkoholischen Solution schieden sich beim Erkalten und zwölfstündigem Stehenlassen 2.4 g Substanz in gelben verfilzten Krystallnadeln aus. Sie werden in 150 ccm kochenden Weingeistes aufgenommen. 1.4 g kommen wieder heraus. Das Präparat schmilzt unscharf bei 155°. Aus den diversen Mutterlaugen wurden noch weitere 1 g derselben Verbindung mit gleichem Schmelzpunkt gewonnen.

[Anilin-azo-acetessigester]-(acetessigester)-oxalsäure-dihydrazon ist schwer löslich in Äther und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Essig- und Oxalester und kann aus diesen Lösungen durch Ligroinzusatz krystallinisch ausgefällt werden. Es wird ferner aufgenommen von Eisessig, fällbar durch Wasser, und in der Siedehitze von verdünnter Natriumacetatlösung, aus der es sich beim Erkalten wieder abscheidet. Schwache Natronlauge löst es in der Kälte leicht mit intensiv gelber Farbe auf; leitet man Kohlensäure ein, so wird es niedergeschlagen. Die konzentrierte schwefelsaure Solution ist rein gelb, Zusatz von Oxydationsmittel ändert die Farbe nicht wesentlich.

0.1265 g Sbst.: 0.2493 g CO_2, 0.0678 g H_2O. — 0.1113 g Sbst.: 19.2 ccm N (22°, 740 mm).

$C_{20}H_{26}O_6N_6$. Ber. C 53.60, H 5.81, N 18.83.
Gef. » 53.74, » 6.01, » 19.00.

Bis-[(anilin-azo)-acetessigester]-oxalsäuredihydrazon.

1. 5 g [Anilin-azo]-acetessigester wurden in 50 ccm Alkohol gelöst, und die heiße wäßrige Lösung von 1.2 g Oxalsäuredihydrazid hinzugegeben. Erhitzt man die klare gelbe Mischung am Rückflußkühler zum Sieden, so scheidet sich alsbald das Kondensationsprodukt in feinen, gefärbten Kryställchen aus.

Nach zweistündigem Kochen läßt man die Reaktionsflüssigkeit erkalten, saugt den Niederschlag ab und wäscht ihn mit etwas heißem Alkohol nach. Die getrocknete Substanz wurde zur Reinigung von minimalen Mengen einer weißen Substanz nochmals mit 25 ccm Weingeist ausgekocht. Die so behandelte Verbindung ist analysenreines Bis-[(anilin-azo)-acetessigester]-oxalsäuredihydrazon.

0.0909 g Sbst.: 16.20 ccm N (14°, 737 mm).

$C_{26}H_{30}O_6N_8$. Ber. N 20.35. Gef. N 20.32.

2. Löst man die oben genannten Mengen der Komponenten in 50 ccm Eisessig und in 30 ccm 60-prozentiger Essigsäure und verfährt im übrigen wie angegeben, so scheiden sich nur 3.9 g des auch unter diesen Umständen schwerlöslichen Kupplungsprodukts Bis-

[(anilin-azo)-acetessigester]-oxalsäuredihydrazon aus. Theorie: 5.82 g. Den scharf abgenutschten Filterrückstand wäscht man mit 20 ccm siedender 50-prozentiger Essigsäure, dann mit der gleichen Menge kochenden Alkohols nach. Erhitzt man das Präparat im Schmelzpunktsröhrchen, so schäumt es bei 211—212° oder bei 217—218° plötzlich auf, ohne einen eigentlichen Schmelzpunkt zu zeigen, wird dann wieder starr und schmilzt nun definitiv bei 256—257°.

Kocht man die Mutterlauge plus Waschessig 31 Stunden am Rückflußkühler, so gewinnt man 0.26 g einer weißen, in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslichen Substanz. Dementgegen wird sie besonders leicht schon von ganz verdünnter Kalilauge aufgenommen und aus ihr durch eingeleitete Kohlensäure wieder niedergeschlagen. Ihre Eigenschaften stimmen mit der von Bülow und Lobeck genauer untersuchten Verbindung »ohne Schmelzpunkt«[1]) überein, so daß wir sie als Cyclooxalhydrazid anzusehen geneigt sind.

Das gelbrot gefärbte Filtrat wurde in der Weise weiter verarbeitet, daß es jeweils 6 Stunden gekocht und dann mit 2 ccm Wasser versetzt wurde. Durch diese langwierige, fraktionierte Fällung und durch häufiges Umkystallisieren der Portionen mit annähernd gleichem Schmelzpunkt gelang es noch, kleine Mengen des v. Rothenburgschen[2]) [Anilin-azo]-methylpyrazolons vom Schmp. 197° und des Knorrschen [Anilin-azo]-methylphenylpyrazolons zu isolieren.

0.1151 g Sbst.: 0.2412 g CO_2, 0.0591 g H_2O. — 0.1501 g Sbst.: 27.6 ccm N (16.9°, 729 mm).

$C_{26}H_{30}O_6N_8$. Ber. C 56.73, H 5.45, N 20.35.
Gef. » 57.08, » 5.64, » 20.46.

3. Bei der Darstellung des [Anilin-azo-acetessigester]-(acetessigester)-oxalsäuredihydrazons wurde angegeben, daß 0.6 g als in Alkohol nicht löslicher Körper zurückgeblieben sind. Die Analyse ergab, daß Bis-[(anilin-azo)-acetessigester]-oxalsäuredihydrazon vorlag. Zu demselben Präparat gelangt man in besserer Ausbeute, wenn man zur Mischung der wäßrigen Diazoniumchloridlösung mit weingeistiger Bis-[acetessigester]-oxalsäuredihydrazon-Solution so viel Alkohol hinzufügt, daß sich jene Verbindung nicht ausscheiden kann. Die Gesamtreaktion verläuft indessen, der Ausbeute des gewollten Körpers nach zu schließen, weniger glatt, als wenn man nach Methode 1 arbeitet.

---

[1]) Bülow und Lobeck, diese Berichte **40**, 716 [1907].

[2]) v. Rothenburg, Journ. für prakt. Chem. [2] **52**, 38 und diese Berichte **27**, 790 [1894].

0.0822 g Sbst.: 0.1710 g CO_2, 0.0400 g H_2O. — 0.0760 g Sbst.: 14.2 ccm N (23.5°, 738 mm).

$C_{26}H_{30}O_6N_8]$. Ber. C 56.73, H 5.45, N 20.36.
Gef. » 56.69, » 5.45, » 20.36.

Bis-[(anilin-azo)-acetessigester]-oxalsäuredihydrazon ist in siedendem Chloroform, in kochendem Eisessig, Oxal- und Bernsteinsäureester ziemlich gut löslich, schwierig in Alkohol und Benzol, noch schlechter in Äther und kaum in Ligroin. Kalte, verdünnte Natronlauge nimmt es nicht auf, leicht dagegen konzentrierte Schwefelsäure und zwar mit rein gelber Farbe. Reduziert man die eisessigsaure Lösung des Azohydrazons mittels Zinkstaub, so wird sie farblos. Übersättigt man sie dann mit Alkali, so kann man der Reaktionsflüssigkeit durch Ausäthern Anilin entziehen, das man erkennt durch Überführung in [Anilin-azo]-2-naphthol-3.6-disulfosalz, Ponceau 2 G.

Spaltung des Bis-[anilin-azo-acetessigester]-oxalsäuredihydrazons mittels Phenylhydrazin.

1.08 g Bis-[anilin-azo-acetessigester]-oxalsäuredihydrazon wurden in 60 ccm Eisessig gelöst und 0.44 g Phenylhydrazin hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch erhitzt man 30 Minuten am Rückflußkühler. Nach 12-stündigem Stehenlassen hatten sich 0.77 g feine rote Nadeln mit bläulichem Schimmer abgeschieden, die bei 156° schmelzen. Das Präparat stimmt in allen seinen Eigenschaften völlig überein mit dem längst bekannten 1-Phenyl-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon.

Verdünnt man die Mutterlauge mit 60 ccm Wasser, so scheiden sich weitere 0.35 g dieses Körpers in krystallinischer Form aus. Gesamtausbeute demnach 1.12 g, während theoretisch entstehen sollten 1.13 g.

Das abgespaltene Oxalsäuredihydrazid wurde als solches nicht isoliert, da es leicht durch seine Bisbenzaldehyd-kombination[1]) nachzuweisen ist.

1.1-Oxalyl-Bis-[3-methyl-4-(anilin-azo)-5-pyrazolon].

Bei Besprechung der Eigenschaften des Bis-[(anilin-azo-) acetessigester-]oxalsäuredihydrazons wurde erwähnt, daß dieser Körper im »Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen« sich bei 212° aufbläht und dann erst definitiv bei 256—257° schmilzt.

---

[1]) Curtius, Schöfer und Schwann, Journ. für prakt. Chem. [2] **51**, 180—196 [1895]; Bülow und Lobeck, diese Berichte **40**, 719 [1907].

Erhitzt man 2 g der Verbindung in einem kurzen, weiten, nicht verschlossenen Probierröhrchen im Metallbade ganz langsam auf 212°, so konnte ein durchgehendes Aufblähen nicht beobachtet werden. Als dagegen im Laufe von 25 Minuten die Temperatur bis auf 225° gestiegen war, trat plötzlich eine heftige Reaktion ein, welche das Hydrazon weitgehend zersetzte, wenn man es bei dieser Temperatur beließ. Beim Erkalten verdickt sich dann das Ganze zu einer rotbraunen, zähen Masse. Dieser Vorgang entspricht obiger Zersetzung bei 256—257°. Unterbricht man die Operation indessen schon dann — nach etwa 15 Minuten —, wenn am Rande die erste Verschmierung auftritt und kühlt ab, so kann man der Schmelze durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol braunrote Schmieren entziehen.

Der gereinigte Rückstand, 0.7 g, schmilzt bei 256—257°.

Seine Elementaranalyse stimmt ziemlich gut auf ein 1.1-Oxalyl-Bis-[3-methyl-4-(anilin-azo-)-5-pyrazolon], womit im Einklang steht, daß bei der Reaktion reichliche Mengen von Alkoholdämpfen entweichen.

0.1060 g Sbst.: 0.2251 g CO_2, 0.0385 g H_2O. — 0.0872 g Sbst.: 19.7 ccm N (18°, 729 mm).

$C_{22}H_{18}O_4N_8$. Ber. C 57.64, H 3.93, N 24.44.
Gef. » 57.92, » 4.13, » 25.01.

Um den Verlauf der Reaktion, die demgemäß im Sinne der Gleichung:

$$C_{26}H_{30}O_6N_8 = 2\,C_2H_5.OH + C_{22}H_{18}O_4N_8,$$

zu deuten ist, einwandfrei festzustellen, erhitzten wir Bis-[(anilin-azo-)acetessigester-)oxalsäurehydrazon bei 40 mm Druck auf 220°.

Angewandt: 1.72 g Substanz. Dauer der Erhitzung: 25 Minuten. Das Gewicht hatte abgenommen um 0.4 g. Es sollte sich theoretisch vermindern um 0.339 g.

Angewandt: 2.15 g Substanz, ebenso behandelt. Gewichtsverlust: 0.8 g. Theorie: 0.82 g.

Angewandt: 3.18 g Substanz. 40 Minuten bei 40 mm Druck im Metallbad auf 220° erhitzt. Verlust: 1.7 g. Theorie: 1.32 g.

Ein längeres Erhitzen im »Vakuum« als 20—25 Minuten auf 220° erweist sich also als unzweckmäßig. Die Neigung zu weitergehender Zersetzung ist unter den obwaltenden Umständen weit geringer, als wenn man in offenen Gefäßen arbeitet.

Zur Reinigung kocht man je 5 g des Rohproduktes mit 300 ccm Alkohol eine Stunde am Rückflußkühler und saugt dann die rotbraune Lösung vom gelborangefarbenen Rückstand ab. Es wird mit etwa 20 ccm heißem Sprit nachgewaschen. Rückstand: 4.5 g. Schmp. 256°.

Vom Ausgangsmaterial unterscheidet sich der neue Körper durch seine Schwerlöslichkeit in Eisessig. Man kann es deshalb zur weiteren Reinigung damit auskochen. Noch besser aber löst man es schnell in siedendem »reinem« Pyridin, filtriert die Solution von einer geringen Menge unlöslicher Substanz ab und kühlt sie sofort. Nach einigen Tagen hat sich der größte Teil des Präparates wieder als gelbrotes, krystallinisches Pulver abgeschieden.

Beispielsweise wurden 1.1 g in 40 g heißem Pyridin gelöst; nach zweitägigem Stehen waren 0.8 g feinkrystallinisches Oxalyl-Bis-[3-methyl-4-(anilin-azo-)-5-pyrazolon] ausgefallen. Es ist in allen anderen gebräuchlichen Solvenzien praktisch nicht löslich.

0,1083 g Sbst.: 0.2279 g CO_2, 0.0389 g H_2O. — 0.0872 g Sbst.: 19 ccm N (14°, 724 mm). — 0.0824 g Sbst.: 18.2 ccm N (16°, 723 mm).

$C_{22}H_{18}O_4N_8$. Ber. C 57.64. H 3.93, N 24.44.
Gef. » 57.43, » 4.01, » 24.40, 24.51.

Konstitutionsbeweis durch Spaltung des 1.1-Oxalyl-Bis-[3-methyl-4-(anilin-azo-)-5-pyrazolons].

2 g des 1.1-Oxalylpyrazolons wurden mit 160 ccm einer zehnprozentigen, wäßrigen Kalilauge 2 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dabei löst sich die Verbindung, die Flüssigkeit langsam orangerot färbend. Läßt man die Solution 24 Stunden lang stehen, so scheiden sich 1.6 g eines Kaliumsalzes in gelben, nadelförmigen Krystallen aus. 80 ccm Wasser nehmen 0.5 g schon in der Kälte verhältnismäßig leicht auf; leitet man in diese Lösung Kohlendioxyd ein, so werden 0.35 g eines gelbroten Pulvers gefällt, das, aus Alkohol umkrystallisiert, glänzende, orangefarbene Blättchen bildet. Sie schmelzen bei 200—201° und sind identisch mit dem von v. Rothenburg auf anderem Wege gewonnenen 3-Methyl-4-[anilin-azo-]-5-pyrazolon.

0.1582 g Sbst.: 0.3450 g CO_2, 0.0760 g H_2O. — 0.0964 g Sbst.: 24.1 ccm N (18°, 730 mm).

$C_{10}H_{10}ON_4$. Ber. C 59.41, H 4.95, N 27.72.
Gef. » 59.48, » 5.31, » 27.72.

Die bei der Spaltung auftretende geringe Menge Oxalsäure (Theorie 0.39 g) konnte als oxalsaures Calcium gefällt werden, als die alkalische Mutterlauge mit Essigsäure schwach übersättigt und die filtrierte Lösung in der Wärme mit Calciumchlorid versetzt wurde.

Auch durch Kochen mit rohem Pyridin läßt sich das 1.1-Oxalyl-[3-Methyl-4-(anilin-azo-)-5-pyrazolon] in gleicher Weise wie mit Kalilauge aufspalten.

Seine Synthese aus Oxalsäureester und 3-Methyl-4-[anilin-azo-]-5-pyrazolon ist uns seither nicht gelungen, weder als wir die Komponenten 10 Stunden in alkoholischer Lösung am Rückflußkühler zum Sieden erhitzten, noch nachdem wir sie unverdünnt im Bombenrohr bei 150° auf einander einwirken ließen.

---

544. A. Hantzsch: Über das Verhalten von sehr schwachen Säuren und von Pseudosäuren gegen Ammoniak.

(Eingegangen am 14. August 1907.)

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit befaßt sich mit dem Verhalten einiger Phenole gegen Ammoniak, die sich hierdurch merkwürdiger Weise als ganz abnorm schwach sauer erwiesen haben, obgleich sie in nächster Nähe sogen. negative Substituenten enthalten. Im zweiten Teil wird die »Ammoniakreaktion« in ihrer Anwendung auf Pseudosäuren kritisch beleuchtet werden.

1. Nachweis der Phenole, $Ar<^{OH\ (1)}_{CO.R\ (2)}$, als Kryptophenole.

Während, wie teils bekannt, teils an neuen Versuchsobjekten und durch neue Methoden bestätigt worden ist, alle einfachen Phenole durch trocknes Ammoniak mehr oder minder vollständig, je nach den Reaktionsbedingungen, in Ammoniumsalze übergehen, und dies nach den folgenden Versuchen auch für Naphthole und sogar für solche Phenole gilt, die in *o*-Stellung ein oder zwei Alkyle besitzen, sind diejenigen Phenole oder Naphthole, welche in *o*-Stellung eine »negative« Gruppe, CO.R, besitzen, so indifferent gegen Ammoniak, daß sie in demselben Sinne, wie zahlreiche andere Phenole wegen ihrer geringen Alkalilöslichkeit, zu den »Kryptophenolen« zu zählen sind [1]).

Die folgenden Versuche, die von Frl. Edith Morgan ausgeführt worden sind, bestätigen zunächst das normale Verhalten der nächst verwandten, alkylierten Phenole und Naphthole. Denn nach der von Dolfus und mir beschriebenen »Verteilungsmethode« [2]) bilden sie sämtlich unter den daselbst angegebenen Bedingungen in Toluollösung bis zu einem erheblichen Grade mit 1 Mol. Ammoniak Ammoniumsalze; nämlich Thymol und Pseudocumenol zu etwa 11 %, α-Naphthol zu etwa 25.5 %, β-Naphthol zu etwa 23 %. Die Salzbildung wurde sogar fast vollständig, wenn die betr. Phenole in fein verteiltem Zustande

---

[1]) Auwers, diese Berichte **39**, 3167 [1906].

[2]) Diese Berichte **35**, 238, 2724 [1902].

einem Strome trocknen Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur in einem beiderseitig verschließbaren Rohre so lange ausgesetzt wurden, bis ihr Gewicht in der hierdurch erzeugten Ammoniakatmosphäre nicht mehr zunimmt.

Thymol; wird hierbei verflüssigt und bleibt flüssig.
0.6870 g; Gewichtszunahme 0.0870 g = 12.8 %. ·1 Mol. H_3N ber. 11.3 %.
Pseudocumenol; wird hierbei auch anfangs flüßig, dann aber wieder fest.
1.1000 g; Gewichtszunahme 0.1386 g = 12.6 %. 1 Mol. = H_3N 12.5 %.
α-Naphthol verhält sich wie Pseudocumenol.
0.6110 g; Gewichtszunahme 0.0680 g = 12.0 %. 1 Mol. H_3N = 11.8 %.
β-Naphthol bleibt von Anfang an fest.
0.8800 g; Gewichtszunahme 0.1000 g = 11.8 %. 1 Mol. H_3N = 11.8 %.

Überall sind also total Ammoniumsalse, X.ONH_4, gebildet, die in einer Ammoniakatmosphäre stabil sind, sonst aber natürlich mehr oder minder rasch die ursprünglichen Phenole regenerieren.

Im eigentümlichen Gegensatz hierzu erwies sich nun Salicylsäure-äthylester nahezu indifferent gegen Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur. Sowohl nach der Verteilungsmethode, als auch nach der letzterwähnten Wägemethode in einer Ammoniakatmosphäre ergab sich die Salzbildung = 0. Daß hierbei nur die Schwäche dieses o-Carbäthoxylphenols, nicht aber etwa eine sterische Hinderung die Salzbildung hemmt, geht daraus hervor, daß Ammoniak bei —40° in der ätherischen, toluolischen oder Ligroinlösung dieses Esters eine weiße Fällung erzeugt, die bei steigender Temperatur wieder verschwindet und nach qualitativer Untersuchung nur das Ammoniumsalz sein konnte. Nebenbei bemerkt, geben die oben erwähnten Phenole unter gleichen Bedingungen, auch bei —40°, keine Fällungen, bilden also relativ leicht lösliche Ammoniumsalze; mit einziger Ausnahme von Pseudocumenol in Ligroinlösung, das sich alsdann wie Salicylsäureester verhält.

Genauer lassen sich diese Verhältnisse verfolgen, wenn gewogene Mengen der Phenole und verwandter schwach saurer Stoffe, mit Glaspulver vermischt, in einem beiderseits offenen Glasröhrchen in ein Eudiometer über absolutes Ammoniak gebracht werden und die Absorption durch das verschwindende Ammoniakvolumen gemessen bezw. zeitlich verfolgt wird. Meist wurde hierbei soviel Substanz abgewogen, daß bei völliger Salzbildung etwa 23 ccm H_3N absorbiert werden sollten. Diese Methode liefert aus verschiedenen, hier nicht anzugebenden Gründen nicht ganz genaue, aber doch genügend genaue Resultate. Der inzwischen von Ley und Wiegner konstruierte Apparat[1]) würde zweifellos exakter funktionieren. Daß die oben erwähnten Phenole das Gesamtvolum H_3N absorbieren, wurde deshalb für die

[1]) Ztschr. f. Elektrochemie **36**, 590 [1905].

Naphthole nochmals festgestellt (absorbiert 23.7 — 23.7 — 23.5 ccm; ber. für 1 Mol. H_3N 23.7 ccm), weil die Naphthol-carbonsäureester, $C_{10}H_6<^{OH\ (1)}_{CO\,OC_2H_5\ (2)}$, sich ganz ähnlich indifferent wie der Salicylsäureester erwiesen.

Total absorbierte übrigens auch Benzaldoxim (gef. 23.8 ccm, ber. 24.4 ccm). Dagegen wurden die Monomethyläther der Dioxybenzole in der Ammoniakatmosphäre geschwärzt bezw. partiell zersetzt, konnten also deshalb nicht untersucht werden.

Mesitol, zweifellos ein sehr schwach saures und außerdem in *o*-Stellung doppelt methyliertes Phenol, absorbierte dennoch Ammoniak fast normal, nämlich nach ½ Stunde 20 ccm; nach 1 Tag 21.6 ccm (ber. für 1 Mol. H_3N 23.8 ccm).

Von den Isomeren des Salicylsäureesters verhält sich *p*-Oxybenzoesäureester noch vollständig wie ein normales Phenol (absorb. 23.6, ber. 24.6 ccm H_3N); das *m*-Derivat erscheint bereits etwas schwächer und absorbiert namentlich auch bereits merklich langsamer (absorb. 18.9, ber. 24.1 ccm H_3N). Aber ganz indifferent erwies sich auch hier der Salicylsäureäthylester; denn eine relativ große, ungewogene Menge hatte selbst nach einem Tage noch nicht 2 ccm H_3N absorbiert und veränderte sich dann überhaupt nicht mehr merklich. Ähnliches hat schon Raikow[1]) nach anderen Methoden konstatiert. Auch Salicylsäure selbst zeigt dieselbe Indifferenz ihres Phenolhydroxyls. Das Carboxyl sättigt sich sehr rasch mit Ammoniak; für $1\,H_3N$ ber. 23.8 ccm; absorbiert nach 20 Minuten 22.5 ccm; von da an aber verringerte sich das Ammoniakvolumen so langsam, daß selbst nach drei Tagen insgesamt nur 25.9 ccm (statt für $2\,H_3N = 47.6$ ccm) absorbiert worden waren. Etwas abweichend verhielt sich freilich wieder Salicylsäurephenylester; denn das Salol absorbierte zwar sehr langsam, aber doch, nach etwa 1 Tag nur etwas weniger als 1 Mol. H_3N. Ber. für 1 Mol. H_3N 23.9 ccm; gef. 20.1 ccm. Doch wird später gezeigt werden, daß das Ammoniumsalz des Salols in indifferenter Lösung nahezu total dissoziiert ist, so daß auch dieses Salicylsäurederivat ein besonders schwaches Phenol ist.

Derselbe schwächende Einfluß des Carbäthoxyls auch das benachbarte Phenolhydroxyl zeigte sich auch in der Naphthalinreihe. Im Gegensatz zu den normal 1 Mol. H_3N absorbierenden Naphtholen absorbierten α-Naphthol-β-carbonsäureester und β-Naphthol-α-carbonsäureester nur minimale Mengen (noch nicht 3 ccm, statt 23 ccm) Ammoniak.

---

[1]) Chem. Centralbl. **1903**, II, 717.

Denselben Einfluß wie Carbäthoxyl übt auch Acetyl und Benzoyl, aber ebenfalls nur in *o*-Stellung aus:

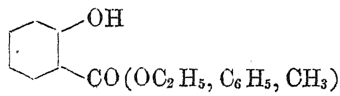
p-Oxybenzophenon absorbiert normal: für 1 Mol. H_3N ber. 23.3 ccm, gef. 21.5 ccm.

Sein Dibromderivat verhält sich ebenso: für 1 Mol. H_3N ber. 24.6 ccm: gef. 23.3 ccm.

So gut wie indifferent waren dagegen die Oxyketone der Orthoreihe, $CH_3.C_6H_3 < {OH \atop CO(CH_3 \text{ oder } C_6H_5)} {(1) \atop (2)}$ und $C_{10}H_6 < {OH \atop CO.CH_3} {(1) \atop (2)}$.

Zum Schluß sei erwähnt, daß auch der Dioxyterephthalsäureester so gut wie indifferent gegen Ammoniak ist, sich also wie ein verdoppelter Salicylsäureester verhält.

Nach alledem wirken also die sonst als negativ bekannten Gruppen $CO\,OC_2H_5$, $CO\,C_6H_5$ und $CO\,CH_3$ hier im entgegengesetzten Sinne; sie reduzieren die sauren Eigenschaften eines in *o*-Stellung befindlichen Phenylhydroxyls fast auf Null, d. i. die Verbindungen



einschließlich der entsprechenden Naphthalinderivate sind »Kryptophenole« bezw. »Kryptonaphthole«. Es ist dies umso bemerkenswerter, als diese Wirkung bereits der Gruppe CO.H nicht mehr zukommt, da Salicylaldehyd wie ein echtes Phenol 1 Mol. H_3N absorbiert, und als auch die sonst als »Schildwachen« auftretenden, viel stärker positiven Alkyle den Charakter des Phenols nicht merklich in diesem Sinne schwächen.

Dagegen stimmen diese Verhältnisse mit der Beobachtung von Anschütz[1]), wonach das Phenolhydroxyl von Salicylderivaten vor der Reaktion mit Phosphorchloriden besonders stark geschützt wird, und in gewissem Sinne auch mit den Beobachtungen von A. Thiel, Schumacher und Römer[2]), wonach »die saure Natur des Phenylhydroxyls mit der Entfernung von Carboxyl steigt«.

Wie bei diesem Anlaß von Frl. Morgan gefunden wurde, ist auch die gewöhnliche Enolform des Diacetbernsteinesters minimal sauer. Denn ein unter gewissen Kautelen (wegen der schnellen Ketisierung) angestellter Verteilungsversuch ergab, daß der Ester in Toluollösung fast kein Ammoniumsalz bildet. Auch wird seine Lösung in indifferenten Medien selbst bei —40° nicht durch Ammoniak gefällt. Beim Überleiten von trocknem Ammoniak absorbierte er bei Zimmer-

---

[1]) Ann. d. Chem. **346**, 375.
[2]) Diese Berichte **38**, 3860 [1905].

temperatur nur etwa 4 %, während sich für 1 Mol. H_3N 9.1 % berechnen. Diese geringe Gewichtszunahme ging an der Luft sofort wieder verloren.

Als Methode zum Nachweis der Bildung von Ammoniumsalzen in indifferenten Lösungsmitteln kam bisher nur die bereits oben angeführte »Verteilungsmethode« in Betracht, die aus verschiedenen Gründen ungenaue und schwankende Resultate liefert, wie auch durch Wiederholung unter etwas veränderten Bedingungen bestätigt wurde. Exakter kann man, wie Hr. Dr. Gorke gefunden und Hr. F. Staiger bestätigt hat, den Umfang der Salzbildung zwischen Säuren und Ammoniak in Benzollösung kryoskopisch ermitteln, wie folgt: Man bereitet zunächst eine 0.1-*n*. Lösung von trocknem Ammoniak in reinem Benzol, die man über Kali bei möglichstem Luftabschluß aufbewahrt, und deren Ammoniakgehalt jedesmal vor dem Gebrauch durch Titration und außerdem, um etwaigen Wassergehalt festzustellen, auch noch durch den Gefrierpunkt zu kontrollieren ist. Beispielsweise wurde gefunden:

C_6H_6	H_3N	Δ	Mol.-Gewicht	
17.6 g	0.014 g	0.268°	gef. 16	ber. 17

Nur ganz einwandfreie Lösungen wurden zu weiterem Gebrauche verwendet. Alle kryoskopischen Bestimmungen wurden bei möglichstem Luftabschluß mittelst eines elektromagnetischen Rührers und mit einem bei Nichtgebrauch in Eis aufbewahrten Thermometer ausgeführt. Nunmehr wurde zunächst der Gefrierpunkt von 20 ccm Benzol bestimmt, dann 1 Millimol (bei schwer löslichen Stoffen natürlich weniger, aber nicht unter $^1/_4$ Millimol) des zu untersuchenden Stoffes eingeführt, der Gefrierpunkt wieder bestimmt, alsdann die molekulare Menge Ammoniak in Form der eben erwähnten Benzollösung (also auf 1 Millimol Substanz 10 ccm der 0.1-*n*. Lösung) hinzugefügt und dann wieder der Gefrierpunkt bestimmt. Die erste kryoskopische Bestimmung ergibt das Mol.-Gewicht der betreffenden schwachen Säure, die zweite gestattet den Umfang der Salzbildung annähernd genau zu berechnen, da bei totaler Salzbildung die Mol.-Gewichte der betreffenden Ammoniumsalze, bei völlig fehlender Salzbildung das arithmetische Mittel der Mol.-Gewichte der Komponenten (Säure + Ammoniak) gefunden werden, und im häufigsten Falle der partiellen Salzbildung zwischen beiden Extremen liegende Werte sich ergeben, deren Größe auf den Umfang der Salzbildung schließen läßt. Hierbei wurden jedoch nicht die berechneten, sondern die in der ersten Bestimmung gefundenen Mol.-Gewichte der betreffenden Stoffe zugrunde gelegt.

Nicht salzbildende Stoffe. Als deren Repräsentant wurde Aceton untersucht, das in Bestätigung von Dollfus' Resultaten mit

Ammoniak weder salzbildend noch sonst additiv zusammentritt. Auch Salol erwies sich unter solchen Umständen als indifferent. Die gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Werten dokumentiert zugleich die genügende Genauigkeit der Methode.

Aceton.

			Mol.-Gew.	
C_6H_6	Aceton allein	Δ	gef.	ber.
17.6 g	0.0600 g	0.290°	57	58
	Aceton + H_3N			(Salzbildung = 0)
26.5 g	0.0740 g	0.376°	37	36
	Salol (Salicylsäure-phenylester).			
17.6 g	0.2100 g	0.275°	214	213
	Salol + H_3N			(Salzbildung = 0)
26.5 g	0.2240 g	0.316°	133	120

Total salzbildende Stoffe brauchten (zum Nachweis der Richtigkeit der Methode) nur in Form eines einzigen, gut geeigneten Repräsentanten untersucht zu werden. Als solcher empfahl sich *m*-Nitro-phenol, da dessen Ammoniumsalz in Benzol löslich ist.

m-Nitro-phenol.

			Mol.-Gew.	
C_6H_6	Substanz	Δ	gef.	ber.
17.6 g	0.1370 g	0.268°	145	139
	Substanz + H_3N			(Salzbildung total)
26.5 g	0.1510 g	0.183°	156	162

Das gefundene Mol.-Gewicht kommt also dem des Salzes so nahe, daß fast alles Nitrophenol in das Ammoniumsalz verwandelt sein muß. Da die Lösung farblos ist, dürfte in diesen indifferenten Medien das wahre, farblose *m*-Nitrophenol-Ammonium, $NO_2.C_6H_4.ONH_4$, also kein chinoides *aci*-Salz, vorhanden sein.

Partiell salzbildende Stoffe. Als solche erwiesen sich, wie zu erwarten, die einfachen Phenole. Als deren Repräsentant wurde Thymol gewählt und schließlich noch *p*-Oxy-azobenzol untersucht.

Thymol.

			Mol.-Gew.		
C_6H_6	Substanz	Δ	gef.	ber.	
17.6 g	0.1490 g	0.315°	134	149	151
	Substanz + H_3N			Salzbildung = 0	Salzbildung total
26.5 g	0.1660 g	0.311°	99	75	151
	p-Oxy-azobenzol.				
17.6 g	0.0380 g	0.057°	190	198	
	Substanz + H_3N			Salzbildung = 0	Salzbildung total
19.4 g	0.0408 g	0.036°	167	103	207

Leider waren Nitrourethan und andere Nitramine so wenig in Benzol löslich, daß deren Salzbildung mit Ammoniak bezw. ein allfälliges Zeitphänomen unter diesen Bedingungen nicht nachgewiesen werden konnte.

2. Die Ammoniakreaktion zur Diagnose von Pseudosäuren.

Die von mir entdeckte Tatsache, daß durch Ammoniak *aci*-Nitrokörper in indifferenter Lösung sofort, echte Nitrokörper als Pseudosäuren aber nicht oder erst langsam als Ammoniumsalze gefällt werden, wurde auf meine Veranlassung von Fritz E. Dollfus[1]) auf zahlreiche andere Pseudosäuren oder isomerisierbare Stoffe ausgedehnt, mit dem Ergebnis, daß diese »Ammoniakreaktion« unter bestimmten Bedingungen zur Diagnose von Pseudosäuren zu verwerten ist, namentlich auch dann, wenn die betreffenden Ammoniumsalze aus indifferenter Lösung nur langsam gefällt werden, also infolge des Zeitphänomens der intramolekularen Umlagerung nur langsam zu entstehen scheinen. Eine exakte Untersuchung dieser Phänomene, die ich Hrn. Dr. H. Gorke verdanke, hat jedoch ergeben, daß diese langsamen Fällungen fast überall in erster Linie Übersättigungserscheinungen sind. Durch die Ammoniakreaktion kann somit nur noch im Falle der Existenz zweier gesonderter Formen (wie bei *aci*- und echten Nitrokörpern), nicht aber mehr im Falle, daß nur eine einzige Form vorliegt (wie z. B. bei den Nitraminen), die Konstitution des betreffenden isomerisierbaren Stoffes festgestellt werden. Wenigstens bedürfte es neuerer, viel genauerer Untersuchungen, um zu entscheiden, ob außer der Übersättigung doch noch die intramolekulare Umlagerung an diesen Phänomenen beteiligt ist.

Zunächst ließ sich auch an einigen unzweifelhaften echten Säuren langsame Ausscheidung der Ammoniumsalze nachweisen. So blieben in Benzollösung unter denselben Bedingungen, unter denen Benzoesäure als Ammoniumsalz gefällt wurde, *m*-Chlorbenzoesäure und *p*-Aminobenzoesäure unverändert. Von den langsam niederfallenden Ammoniumsalzen aus Nitrourethan und Benzoylcyanamid gilt folgendes:

Nitrourethan-Ammonium wird auch aus sehr verdünnten Benzollösungen sehr rasch gefällt; die Krystalle sind aber meist sehr klein und besitzen fast dasselbe Lichtbrechungsvermögen wie das Benzol, so daß man sie in der Regel nicht direkt, sondern nur dann wahrnehmen kann, wenn man in der Flüssigkeit einen Lichtkegel erzeugt. Bei ruhigem Stehen setzen sich die Kryställchen an der Glaswand ab und sind auch dann erst nach Abgießen des Benzols deutlich zu erkennen. Nitroharnstoff bildet bereits an sich leicht übersättigte Benzollösungen,

[1]) Diese Berichte **35**, 226 [1902].

da er trotz seiner minimalen Löslichkeit in kaltem Benzol aus heiß gesättigten Lösungen oft erst nach Tagen auskrystallisiert. Ähnlich verhält es sich mit seinem Ammoniumsalz.

Benzoyl-cyanamid, dessen Fällung durch Ammoniak nur in sehr verdünnten Lösungen nicht erkennbar ist, bildet hierbei so feine Nädelchen des Ammoniumsalzes, daß sie wegen ihrer Kleinheit durchs Filter gehen und sich deshalb meist im Filtrat erst langsam zu größeren Individuen vereinigen.

Methylnitramin zeigt besonders typisch die Übersättigungsphänomene. Eine etwa 0.01-*n*. Benzollösung trübt sich durch Ammoniak anfangs allerdings kaum, läßt aber beim kräftigen Schütteln das Ammoniumsalz plötzlich in dichten Nadeln niederfallen. Verdünntere Lösungen zeigen diese Erscheinung natürlich weniger deutlich. Ähnliches läßt sich übrigens auch bei Nitrophenollösungen unter analogen Bedingungen beobachten.

Zum Schlusse sind noch folgende Angaben von F. E. Dollfus zu berichtigen: Acetylaceton zeigt das von ihm (S. 248) beschriebene Verhalten gegen Ammoniak nur in Form des käuflichen, nicht ganz reinen Präparats. Versetzt man letzteres in absolut-ätherischer Lösung mit etwa $^1/_{10}$ der berechneten Menge Ammoniak und trocknet dann mit Natriumsulfat, so erhält man aus dem Filtrat als Rückstand das reine Diketon; dieses gibt mit Ammoniak in Benzollösung stets sofort eine Fällung.

Nicht bestätigt haben sich endlich die Versuche von Dollfus über die Existenz einer isomeren, direkt salzbildenden Form des Triketo-hexamethyltricarbonsäureesters, des wahren Phloroglucin-tricarbonsäureesters (S. 245), sowie die Angabe über das Verhalten sehr verdünnter Salzsäurelösungen gegen Silbernitrat (S. 251—252) und über deren Leitfähigkeit (S. 253).

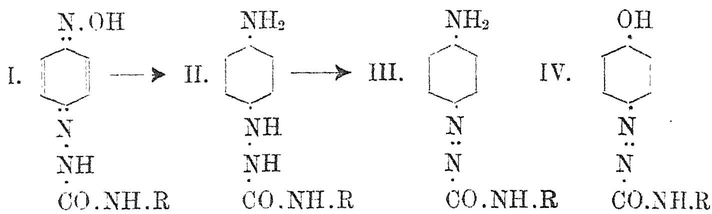
Mit obigem ist natürlich nicht gesagt, daß nicht auch Zeitphänomene beim Übergang z. B. von Nitraminen in die Ammoniumsalze neben den Übersättigungserscheinungen eine Rolle spielen könnten; doch darf danach wenigstens aus der bloßen langsamen Ausscheidung eines Ammoniumsalzes aus indifferenter Lösung nicht geschlossen werden, daß die betreffende Substanz eine Pseudosäure sei.

545. W. Borsche und A. Reclaire: Über aromatisch-aliphatische *p*-Amido-azoverbindungen.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. August 1907.)

Gelegentlich seiner Studien über die Chinonoximhydrazone[1]) hat der eine von uns schon vor längerer Zeit beobachtet, daß die Kondensationsprodukte aus Chinonoximen und Carbaminsäurehydraziden (I.) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure und nachherige Oxydation in aromatisch-aliphatische *p*-Amidoazoverbindungen von einem bisher noch unbekannten Typus III. übergeführt werden können, die in ihrem



Bau den von Borsche als *p*-Oxyazoverbindungen charakterisierten, sogenannten Chinon-monosemicarbazonen (IV.) entsprechen. Über Darstellung und Eigenschaften der einfachsten Vertreter dieser neuen Körpergruppe, die wir nunmehr etwas eingehender untersucht haben, soll im folgenden kurz berichtet werden.

I. Derivate des Benzol-azo-formamids.

p-Amidobenzol-azo-formamid, $H_2N^{(4)}.C_6H_4.^{(1)}N:N.CO.NH_2$.

p-Amidobenzol-azo-formamid kann mit derselben Leichtigkeit sowohl aus dem von Hyde dargestellten Carbaminsäure-*p*-nitrophenylhydrazid[2]), $O_2N^{(4)}.C_6H_4.^{(1)}NH.NH.CO.NH_2$, wie aus dem zuerst von Thiele und Barlow beschriebenen Chinonoxim-semicarbazon[3]), $HON:C_6H_4:N.NH.CO.NH_2$, gewonnen werden. Letzteres entsteht in quantitativer Ausbeute, wenn man Chinonoxim, in der zwanzigfachen Menge Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge Semicarbazidchlorhydrat in wenig Wasser bei Zimmertemperatur zusammenbringt und einige Tage sich selbst überläßt. Es bildet nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther ein grünlichbraunes Krystallpulver, dessen Verpuffungspunkt wir etwas höher als Thiele und Barlow, bei 247°, beobachteten; es wurde ohne weitere Reinigung zur Amidohydrazoverbindung verarbeitet.

---

[1]) Ann. d. Chem. **343**, 176 [1905]. [2]) Diese Berichte **32**, 1812 [1899].
[3]) Ann. d. Chem. **302**, 331 [1898].

Zu diesem Zweck werden 5 g Ausgangsmaterial in 20 ccm rauchender Salzsäure und 10 ccm Wasser suspendiert, einige Zinngranalien hinzugefügt und vorsichtig erwärmt. Die Reduktion verläuft unter heftigem Aufkochen. Sobald sie beendet ist, wird vom unangegriffenen Metall abgegossen und mit Eiswasser abgekühlt, worauf sich das Chlorhydrat der Hydrazoverbindung alsbald in beinahe farblosen Krystallblättchen abscheidet. Es zersetzt sich bei 195—196°, und läßt sich gut aus verdünnter Salzsäure umkrystallisieren (man löst es dazu in der fünfzehnfachen Menge heißen Wassers, filtriert und läßt nach Zugabe der fünffachen Menge rauchender Salzsäure erkalten), kann aber für die folgenden Versuche ohne weitere Reinigung verwandt werden. Aus seiner wäßrigen Lösung wird durch Ammoniak das freie *p*-Amidobenzol-hydrazo-formamid, $H_2N^{(4)}.C_6H_4.^{(1)}NH.CO.NH_2$, in farblosen Nädelchen gefällt, die äußerst unbeständig sind und sich an der Luft fast momentan zur Azoverbindung oxydieren. Die Base wurde deshalb in Form ihres Harnstoffes, des *p*-Carbamidobenzol-hydrazo-formamids, $H_2N.CO.NH^{(4)}.C_6H_4.^{(1)}NH.NH.CO.NH_2$, zur Analyse gebracht. Er krystallisiert in weißen, perlmutterglänzenden Blättchen aus, wenn man die wäßrige Lösung des Chlorhydrates mit Kaliumcyanat und etwas Natriumacetat versetzt, ist in heißem Wasser leicht löslich und schmilzt unter lebhaftem Aufschäumen bei 201—202°.

0.1468 g Sbst.: 0.2466 g CO_2, 0.0746 g H_2O.

$C_8H_{11}O_2N_5$. Ber. C 45.87, H 5.30.
Gef. » 45.81, » 5.68.

Wenn man die wäßrige Lösung des Chlorhydrates mit der berechneten Menge Natriumacetat versetzt und dann ein Mol. Benzaldehyd hinzufügt, scheidet sich sofort Benzal-*p*-amidobenzol-hydrazo-formamid, $C_6H_5.CH:NH.C_6H_4.NH.NH.CO.NH_2$, in krystallinischer Form ab. Es kommt aus verdünntem Alkohol in gelblichweißen Blättchen heraus, schmilzt unter Gasentwicklung bei 204° und wird beim Liegen an der Luft schnell angegriffen und verändert.

Die Oxydation der Hydrazoverbindung zum *p*-Amidobenzol-azo-formamid geschieht am bequemsten und sichersten, indem man das Chlorhydrat der ersteren in Wasser löst, auf Zimmertemperatur abkühlt, Ammoniak im Überschuß hinzufügt und dann einen langsamen Luftstrom durch die Flüssigkeit saugt. Schon die ersten Luftblasen rufen eine orangerote Färbung hervor, und sehr bald beginnen sich die dunkelroten Nädelchen des Azokörpers auszuscheiden. Wenn ihre Menge nicht mehr zunimmt, werden sie abfiltriert, auf Ton getrocknet und durch Krystallisation aus siedendem Essigester gereinigt. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt etwa 75 % der Theorie.

p-Amidobenzol-azo-formamid krystallisiert aus Essigester, von dem es in der Wärme ziemlich reichlich — 1 g von etwa 75 ccm —, bei gewöhnlicher Temperatur nur in sehr geringem Maße aufgenommen wird, in prachtvollen, dunkelroten Nadeln mit bläulichem Oberflächenschimmer. Es löst sich merklich in kaltem, reichlich in siedendem

Wasser (wird aber bei längerem Kochen damit unter Gasentwicklung und Abscheidung eines zähen, schwarzen Harzes völlig zersetzt!) und in Alkohol, fast garnicht dagegen in Äther und Benzol.

Verdünnte Salzsäure nimmt es mit gelber Farbe auf; beim Übergießen mit konzentrierter wird es, ohne sich zu lösen, in ein grünlichgelbes Chlorhydrat übergeführt, sonst aber auch beim Eindampfen damit nicht merklich zersetzt: durch Ammoniak wird es aus dem Rückstand unverändertes Ausgangsmaterial vom richtigen Schmelzpunkt regeneriert. Versetzt man unter Kühlung tropfenweise mit Nitritlösung, so verschwinden die Krystalle des Chlorhydrates allmählich, und man erhält eine klare, wenig gefärbte Lösung, die bei Gegenwart einer hinreichenden Menge Natriumacetat mit Phenol eine in wäßrigem Ammoniak mit blauroter Farbe lösliche Oxyazoverbindung liefert.

Kali- oder Natronlauge wirken in der Kälte langsam, beim Erwärmen dagegen sehr schnell zersetzend auf *p*-Amidobenzolazoformamid. Dabei entwickelt sich unter starkem Schäumen reichlich Ammoniak, und mit den abziehenden Wasserdämpfen destilliert Anilin in farblosen Tröpfchen über, das durch seinen Geruch und die Chlorkalkreaktion leicht identifiziert werden kann. Die Reaktion verläuft also in der Hauptsache, ähnlich wie beim *p*-Oxybenzolazoformamid, gemäß folgender Gleichung:

$$H_2N.C_6H_4.N_2.CO.NH_2 + 2NaOH = H_2N.C_6H_5 + N_2 + CO_3Na_2 + NH_3.$$

In der alkalischen Flüssigkeit, die im Kölbchen zurückbleibt, ist ein feinflockiger, dunkelgelber Niederschlag suspendiert. Er wird von verdünnter Salzsäure leicht mit blutroter Farbe aufgenommen, durch Alkali anscheinend unverändert wieder ausgefällt und krystallisiert aus Benzol in breiten, bräunlichen Nadeln. Wir haben bisher jedoch nicht soviel davon erhalten, daß wir ihn eingehender hätten untersuchen können.

Der Schmelzpunkt des *p*-Amidobenzolazoformamids ist stark von der Art des Erhitzens abhängig. Wir fanden ihn, bei mäßig schnellem Anwärmen, gewöhnlich bei 125—126°; die Verbindung zersetzt sich dabei unter lebhafter Gasentwicklung.

Die analytische Untersuchung einer mehrere Tage lang im evakuierten Exsiccator aufbewahrten Substanzprobe ergab folgendes Resultat:

0.1294 g Sbst.: 0.2201 g CO_2, 0.0670 g H_2O. — 0.1412 g Sbst.: 40.7 ccm N (30°, 750 mm).

$C_7H_8ON_4$.	Ber. C	51.15,	H 4.91,	N 34.20.
$C_7H_8ON_4.H_2O$.	» »	46.09,	» 5.53,	» 30.81.
	Gef. »	46.39,	» 5.79,	» 30.84.

Das analysierte Präparat enthielt also trotz des sorgfältigen Trocknens 1 Molekül Wasser mehr, als theoretisch zu erwarten war. Dasselbe fanden wir auch bei dem sogleich zu beschreibenden *p*-Carbamidobenzoylazoformamid und der Amidoazoverbindung aus Nitroso-*m*-kresolsemicarbazon; die anderen von uns dargestellten Derivate des *p*-Amidobenzolazoformamids (Benzoat, Phenylharnstoff, Dibromsubsti-

tutionsprodukt) erwiesen sich dagegen als wasserfrei. Dadurch scheidet die Möglichkeit aus, daß die Wasseraufnahme unter Verseifung der Carbamidogruppe und Bildung von *p*-amidobenzolazoameisensaurem Ammonium stattgefunden habe:

$$NH_2.C_6H_4.N_2.CO.NH_2 \rightarrow H_2N.C_6H_4.N_2.CO_2.NH_4.$$

Es dürfte sich vielmehr um eine Hydratbildung ähnlich derjenigen handeln, wie sie auch bei anderen Azoverbindungen gelegentlich beobachtet und namentlich von Hewitt und seinen Mitarbeitern beschrieben worden ist[1]).

Der eben erwähnte Harnstoff des *p*-Amidobenzol-azo-formamids, $H_2N.CO.NH.C_6H_4.N:N.CO.NH_2 + H_2O$, ist auf verschiedenen Wegen zugänglich. Am bequemsten erhält man ihn, indem man die zugehörige Hydrazoverbindung in Wasser löst, mit einigen Tropfen Ammoniak und mit Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt und bei Zimmertemperatur sich selbst überläßt. Er scheidet sich dann nach einiger Zeit in ziegelroten Nädelchen ab, die sich in kleinen Mengen ganz gut aus heißem Wasser umkrystallisieren lassen, sich aber bei längerem Kochen damit unter Gasentwicklung zersetzen. Sie sind ferner löslich in Alkohol, sehr schwer in Essigester und Aceton, unlöslich in Äther und Benzol. Schmp. 178° unter Aufschäumen. Zur Analyse wurde das gut ausgewaschene rohe Reaktionsprodukt verwandt.

0.1920 g Sbst.: 0.2993 g CO_2, 0.0900 g H_2O.

$C_8H_9O_2N_5.H_2O$. Ber. C 42.62, H 4.92.
Gef. » 42.52, » 5.24.

Phenylcarbamido-*p*-amidobenzol-azo-formamid, $H_5C_6.NH.CO.NH.C_6H_4.N:N.CO.NH_2$. 1.8 g Amid werden in 20—30 ccm Benzol suspendiert und mit 1.2 g Phenylisocyanat etwa zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann läßt man erkalten, saugt ab und reinigt durch Krystallisation aus Methylalkohol. Gelbrote Nadeln, die sich bei etwa 202° zersetzen.

0.1565 g Sbst.: 0.3108 g CO_2, 0.0725 g H_2O.

$C_{14}H_{13}O_2N_5$. Ber. C 59.30, H 4.62.
Gef. » 59.39, » 5.10.

Benzoyl-*p*-amidobenzol-azo-formamid, $H_5C_6.CO.NH.C_6H_4.N:N.CO.NH_2$, wird leicht erhalten, indem man Amidobenzolazoformamid, in Pyridin gelöst, mit der berechneten Menge Benzoylchlorid zusammenbringt. Es krystallisiert aus Aceton in orangefarbenen, bei 218° unter lebhafter Zersetzung schmelzenden Nädelchen.

0.1875 g Sbst.: 0.4317 g CO_2, 0.0800 g H_2O.

$C_{14}H_{12}O_2N_4$. Ber. C 62.62, H 4.51.
Gef. » 62.79, » 4.77.

---

[1]) Diese Berichte **31**, 2114 [1898]. Es sei ferner darauf hingewiesen, daß Thiele das nicht amidierte Benzolazoformamid ebenfalls in einer, allerdings sehr viel unbeständigeren, hydratisierten Form erhalten hat (diese Berichte **28**, 2599 [1895]).

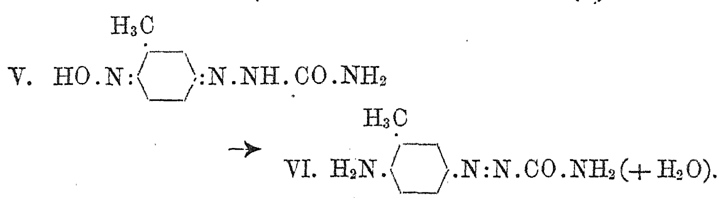
4-Amido-3.5(?)-dibrombenzol-azo-formamid, $H_2N.C_6H_2Br_2.N:N.CO.NH_2$. 2 g Amidobenzolazoformamid werden unter gelindem Erwärmen in 80 ccm Eisessig gelöst, 3 g krystallisiertes Natriumacetat und dann 3.5 g Brom in 20 ccm Eisessig vorsichtig hinzugefügt. Das Bromierungsprodukt scheidet sich alsbald als bräunliche Krystallmasse ab. Es bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol kleine gelbe Nädelchen und schmilzt bei 183°.

0.1342 g Sbst.: 0.1318 g CO_2, 0.0299 g H_2O. — 0.1314 g Sbst.: 20.7 ccm N (23°, 753 mm).

$C_7H_6ON_4Br_2$. Ber. C 26.70, H 1.88, N 17.44.
Gef. » 26.79, » 2.49, » 17.58.

Auf demselben Wege, auf dem man vom Chinonoxim zum *p*-Amidobenzolazoformamid gelangt, lassen sich aus den homologen Chinonoximen Homologe des *p*-Amidobenzolazoformamids gewinnen. Näher untersucht haben wir bisher nur das

3-Methyl-4-amidobenzol-azo-formamid (VI) aus Nitroso-*m*-kresolsemicarbazon (V):



Nitroso-*m*-kresolsemicarbazon, das bisher noch nicht beschrieben ist, wurde auf folgende Weise dargestellt: 4 g Toluchinon-*o*-oxim in 75 ccm Alkohol wurden mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 3.3 g Semicarbazidchlorhydrat versetzt und einige Stunden auf dem schwach siedenden Wasserbade erwärmt. Das Kondensationsprodukt schied sich dabei allmählich als bräunliches Krystallpulver aus. Es wurde abgesaugt, und, da es von den üblichen organischen Lösungsmitteln auch in der Wärme nur in sehr geringer Menge aufgenommen wird, nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther ohne weitere Reinigung analysiert. Es verpuffte bei 220°. Ausbeute etwa 4.5 g.

0.1870 g Sbst.: 0.3413 g CO_2, 0.0930 g H_2O. — 0.0927 g Sbst.: 23.6 ccm N (18°, 743 mm).

$C_8H_{10}O_2N_4$. Ber. C 49.42, H 5.19, N 28.91.
Gef. » 49.77, » 5.56, » 28.74.

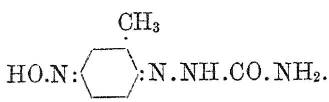
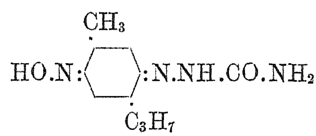
3 g davon wurden in der früher angegebenen Weise mit Zinn und Salzsäure reduziert, die Reaktionsflüssigkeit, da das Chlorhydrat der Amidohydrazoverbindung auch beim Abkühlen mit Eiswasser nicht daraus auskrystallisieren wollte, mit Wasser verdünnt, ammoniakalisch gemacht und durch Durchsaugen eines Luftstroms oxydiert. Die Amidoazoverbindung schied sich dabei allmählich in braunroten Nadeln mit metallisch grünem Oberflächenreflex ab. Sie löste sich schwer in

Wasser, Äther, Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol, Aceton und Essigester. Zur Reinigung wurde sie mit möglichst wenig trocknem Aceton aufgenommen, mit dem doppelten Volumen Benzol versetzt und verdunsten gelassen. Rotbraune Nädelchen, Schmp. 85—86° unter lebhafter Gasentwicklung.

0.1022 g Sbst.: 0.1844 g CO_2, 0.0583 g H_2O. — 0.1093 g Sbst.: 0.1957 g CO_2, 0.0629 g H_2O.

$C_8H_{10}ON_4.H_2O$. Ber. C 48.92, H 6.16.
Gef. » 49.21, 48.83, » 6.38, 6.44.

Toluchinon-3-oxim-6-semicarbazon (VII),

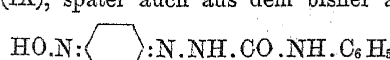
VII.  VIII. 

wird aus Semicarbazidchlorhydrat und Nitroso-*o*-kresol auf dieselbe Weise und in etwa derselben Ausbeute gewonnen wie das Isomere, dem es auch in seinen Eigenschaften außerordentlich ähnlich ist. Es krystallisiert aus viel siedendem Alkohol in bräunlichen, bei 243° unter starker Rauchentwicklung verpuffenden Nädelchen. Nitrosothymol reagiert erheblich langsamer und unvollständiger mit dem Hydrazin; das Kondensationsprodukt, 1-Methyl-4-isopropylchinon-2-oxim-5-semicarbazon (VIII), wird aus Alkohol in gelben Nädelchen vom Schmp. 221—222° erhalten. Auch diese beiden Oximhydrazone lassen sich ohne Schwierigkeit in Amidoazoverbindungen verwandeln, die wir jedoch noch nicht in analysenreinem Zustand unter den Händen hatten.

II. Derivate des Benzol-azo-formanilids.

p-Amidobenzol-azo-formanilid,
$H_2N^{(4)}.C_6H_4.^{(1)}N:N.CO.NH.C_6H_5$.

p-Amidobenzolazoformanilid gewannen wir zuerst aus dem bereits früher[1]) beschriebenen Chinonoxim-phenylcarbaminsäurehydrazon (IX), später auch aus dem bisher anscheinend noch nicht darge-

IX. 

X. 

stellten Additionsprodukt von *p*-Nitrophenylhydrazin an Phenylisocyanat, dem Phenylcarbaminsäure-*p*-nitrophenylhydrazid (X),

1) Ann. d. Chem. **343**, 193 [1905].

das aus heißem Alkohol in gelblichweißen, bei 220° schmelzenden Nädelchen krystallisiert[1]). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure ergaben beide dasselbe

Phenylcarbaminsäure-*p*-amidophenylhydrazid-chlorhydrat.

5 g Ausgangsmaterial werden mit der zehnfachen Menge rauchender Salzsäure übergossen, 25 ccm Wasser und hinreichend Zinngranalien hinzugefügt und unter gutem Umrühren auf dem Wasserbade erhitzt, bis die suspendierten Teilchen rein weiß geworden sind. Dann läßt man erkalten und saugt ab.

Das auf dem Filter bleibende Chlorhydrat der neuen Base ist auch in heißem Wasser nur schwierig löslich; es krystallisiert daraus in feinen, farblosen Nädelchen, die sich oberhalb 190° allmählich violett färben und zersetzen. Wenn man es in Wasser suspendiert und mit Natrium- oder Ammoniumcarbonat versetzt, erhält man das freie

Phenylcarbaminsäure-*p*-amidophenylhydrazid, $H_2N.C_6H_4.NH.NH.CO.NH.C_6H_5$, das sich aus verdünntem Alkohol in langen, farblosen Nadeln abscheidet; Schmp. 187° unter Zersetzung.

0.1529 g Sbst.: 0.3592 g CO_2, 0.0760 g H_2O. — 0.1014 g Sbst.: 21.0 ccm N (19°, 749 mm).

$C_{13}H_{14}ON_4$. Ber. C 64.39, H 5.83, N 23.18.
Gef. » 64.08, » 5.56, » 23.44.

p-Amidobenzol-azo-formanilid. Die Oxydation der Hydrazo- zur Azoverbindung kann entweder ebenso wie beim Amidobenzolhydrazoformamid erfolgen, indem man das Chlorhydrat in kaltem Wasser suspendiert, mit überschüssigem Ammoniak versetzt und Luft durchsaugt, oder schneller und bequemer, indem man Quecksilberoxyd oder Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel verwendet. Im einen Fall löst man die Base in heißem Alkohol, trägt unter gutem Umschütteln so lange gelbes HgO in kleinen Portionen ein,

---

[1]) Bei derselben Temperatur schmelzen auch die beiden Isomeren, die durch Vereinigung von *m*- und *o*-Nitrophenylhydrazin mit Phenylisocyanat in trocknem Benzol gewonnen werden. Ersteres krystallisiert aus Methylalkohol in gelben Blättchen, letzteres in feinen, gelben Nädelchen. Bei Versuchen, diese Verbindungen auf demselben Wege wie den *p*-Nitrokörper in *m*- und *o*-Amidobenzolazoformanilid zu verwandeln, stießen wir auf unerwartete Schwierigkeiten, so daß wir auf ein Weiterarbeiten in dieser Richtung vorläufig verzichteten.

Analyse des Phenylcarbaminsäure-*m*-nitrophenylhydrazids:
0.1627 g Sbst.: 0.3422 g CO_2, 0.0672 g H_2O.

$C_{13}H_{12}O_3N_4$. Ber. C 57.32, H 4.41.
Gef. » 57.36, » 4.62.

Analyse des Phenylcarbaminsäure-*o*-nitrophenylhydrazids:
0.2078 g Sbst.: 39.1 ccm N (24°, 750 mm).

$C_{13}H_{12}O_3N_4$. Ber. N 20.59. Gef. N 20.82.

als es noch leicht reduziert wird, filtriert und engt das tiefrote Filtrat bis zu beginnender Krystallisation ein; im andern kann man die Isolierung der Hydrazoverbindung ganz vermeiden und direkt zum Azokörper gelangen, wenn man folgendermaßen verfährt:

5 g Chinonoximphenylcarbaminsäurehydrazon (oder Phenylcarbaminsäure-nitrophenylhydrazid) werden mit 100 ccm Alkohol, 50 ccm *n*-Schwefelsäure und 4.5 g Zinkspänen auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Dann läßt man erkalten, macht ammoniakalisch und fügt, zweckmäßig unter Kühlung, eine genügende Menge Wasserstoffsuperoxyd-lösung hinzu. Die Azoverbindung scheidet sich nach kurzer Zeit als rotbraunes Krystallpulver ab, das durch Umkrystallisieren aus verdünntem Methyl- oder Äthylalkohol leicht gereinigt werden kann.

Reines *p*-Amidobenzolazoformanilid krystallisiert in großen, blutroten Krystallblättern von unregelmäßiger Begrenzung; sie schmelzen bei 160—161° unter lebhafter Gasentwicklung.

0.1620 g Sbst.: 0.3873 g CO_2, 0.0783 g H_2O. — 0.1422 g Sbst.: 30 ccm N (21°, 746 mm).

$C_{13}H_{12}ON_4$. Ber. C 64.93, H 5.04, N 23.37.
Gef. » 65.20, » 5.40, » 23.57.

Seine Salze sind nur bei Gegenwart freier Säure beständig; sie werden in wäßriger Lösung, namentlieh beim Erwärmen, weitgehend hydrolytisch gespalten und färben einen eingehängten Woll- oder Seidenstrang in bräunlichgelber Nuance an.

Das Hydrochlorid fällt aus einer Lösung der Base in heißer verdünnter Salzsäure beim Erkalten in orangegelben, aus feinen Nädelchen zusammengesetzten Flocken aus, Sulfat und Nitrat können in ähnlicher Weise gewonnen werden. Zur Darstellung des Oxalats wurde eine heiße, alkoholische Lösung der Base mit einer ebensolchen der äquimolekularen Menge krystallisierter Oxalsäure versetzt. Das Salz fiel sofort als dunkelbraunes Krystallpulver aus; es wurde mit Alkohol und Äther ausgewaschen und analysiert; es zersetzte sich bei 186—187°.

0.1531 g Sbst.: 23.1 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{13}H_{12}O_4N_4 . C_2H_2O_4$. Ber. N 17.00. Gef. N 17.31.

Andererseits scheint die Amidoazoverbindung aber auch die Eigenschaften einer schwachen Säure zu besitzen; wenigstens ist sie in alkali- oder ammoniakhaltigem Wasser merklich löslicher als in reinem.

Von sonstigen Derivaten des *p*-Amidobenzolazoformanilids haben wir noch dargestellt:

1. Das Benzoylderivat, $H_5C_6 . CO . NH . C_6H_4 . N : N . CO . NH . C_6H_5$, durch Einwirkung eines Mol. Benzoylchlorid auf die Lösung der Substanz in der zehnfachen Menge Pyridin. Es krystallisiert aus Aceton in gelben Nädelchen vom Schmp. 219—220°.

0.1360 g Sbst.: 0.3476 g CO_2, 0.0624 g H_2O.

$C_{20}H_{16}O_2N_4$. Ber. C 69.71, H 4.68.

Gef. » 69.71, » 5.13.

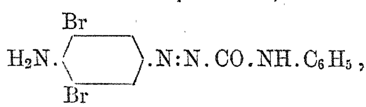
2. Den Phenylharnstoff, $H_5C_6.NH.CO.NH.C_6H_4.N:N.CO.NH.C_6H_5$, indem wir 2 g Base mit 0.9 g Phenylisocyanat und 30 ccm Benzol einen halben Tag lang auf dem Wasserbade erwärmten. Aus Alkohol rötlich-gelbe Nadeln, die sich bei etwa 210° zersetzen.

0.1824 g Sbst: 0.4445 g CO_2, 0.0819 g H_2O.

$C_{20}H_{17}O_2N_5$. Ber. C 66.79, H 4.77.

Gef. » 66.48, » 5.02.

3. Ein Dibromsubstitutionsprodukt, wahrscheinlich



indem wir 1.2 g Azokörper und 1.5 g Natriumacetat in 30 ccm Eisessig lösten, 1.6 g Brom in 16 ccm Eisessig hinzufügten und nach dem Verschwinden des Broms mit Wasser fällten. Der Niederschlag schied sich aus Alkohol in gelben, bei 155—156° schmelzenden Nädelchen ab.

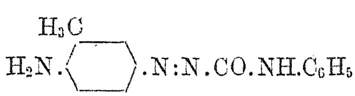
0.1465 g Sbst.: 0.2094 g CO_2, 0.0407 g H_2O.

$C_{13}H_{10}ON_4Br_2$. Ber. C 39.18, H 2.54.

Gef. » 38.98, » 3.01.

Ebenso leicht wie aus Chinonoxim-phenylcarbaminsäurehydrazon läßt sich auch aus dem Phenylcarbaminsäurehydrazon des Nitroso-*m*-kresols[1]) das schwer lösliche Chlorhydrat eines Amidohydrazokörpers und aus diesem die zugehörige *p*-Amidoazoverbindung, das

3-Methyl-4-amidobenzol-azo-formanilid,



gewinnen, das aus Methylalkohol in prachtvollen, rotbraunen Blättern krystallisiert und sich bei 150—151° zersetzt.

0.1413 g Sbst.: 0.3428 g CO_2, 0.0735 g H_2O.

$C_{14}H_{14}ON_4$. Ber. C 66.08, H 5.55.

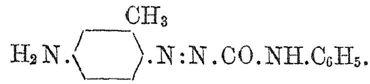
Gef. » 66.18, » 5.82.

Nitroso-*o*-kresolphenylcarbaminsäurehydrazon[2]) dagegen ging beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure allmählich völlig in Lösung. Da das Reduktionsprodukt sich auch bei starkem Abkühlen derselben nicht abschied, verdünnten wir mit Wasser, versetzten mit

[1]) Ann. d. Chem. **343**, 197 [1905]. [2]) Ann. d. Chem. **343**, 196 [1905].

Natronlauge, bis sich alles Zinnhydroxyd wieder gelöst hatte, und fällten durch Durchsaugen von Luft allmählich das gesuchte

2-Methyl-4-amidobenzol-azo-formanilid,



Es bildete nach dem Umkrystallisieren dunkelrote Nadeln mit grünlichem Oberflächenreflex und schmolz bei 137°.

0.0905 g Sbst.: 17.4 ccm N (19°, 750 mm).

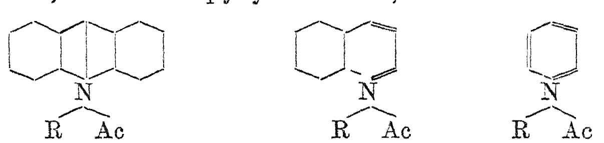
$C_{14}H_{14}ON_4$. Ber. N 22.04. Gef. N 21.77.

---

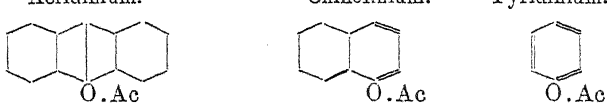
546. H. Decker und Th. von Fellenberg: Synthese von Derivaten des Phenopyryliums.

(Eingegangen am 15. August 1907.)

Seitdem in den Xanthyliumsalzen von Hewitt und Werner die Isologen der Acridiniumsalze erkannt worden sind, in denen der vierwertige Sauerstoff die Rolle des fünfwertigen Stickstoffs spielt, ist es vom Standpunkte der Oxoniumtheorie zu erwarten, daß auch die Sauerstoffisologen der quartären Salze des Pyridins und Chinolins, die Pyrylium-[1]) und Phenopyryliumsalze, existieren werden.



Acridinium. Chinolinium. Pyridinium.



Xanthylium Phenopyrylium. Pyrylium.

Ja, die größere Basizität des Chinolins, im Vergleiche mit dem Acridin, sprach dafür, daß diese Salze gegen Wasser und feuchte Luft verhältnismäßig beständiger als Xanthyliumsalze sein würden.

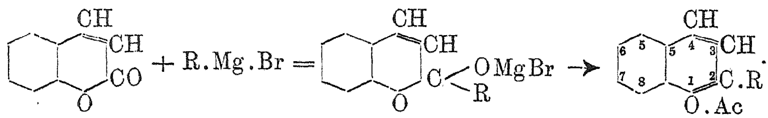
Es ist uns nun gelungen, durch Anwendung der von Bünzly und Decker[2]) zur Darstellung von Acridinium- und Xanthyliumsalzen benutzten Synthese zu gelb gefärbten und verhältnismäßig stärker basischen analogen Phenopyryliumsalzen zu gelangen.

---

[1]) Diese Ausdrücke werden nach dem Vorgange von Fosse gebraucht.

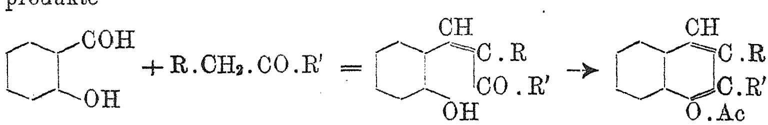
[2]) Diese Berichte **37**, 2934 [1904].

Cumarin und seine Derivate setzen sich nämlich mit den Alkylmagnesiumhalogeniden zu Produkten um, die bei nachheriger Behandlung mit Säuren in Stellung 2 substituierte Phenopyryliumderivate liefern:



So verfährt man z. B. zur Darstellung des Phenyl-(2)-derivates[1]) aus Cumarin genau nach der von Bünzly und Decker gegebenen Vorschrift für die Darstellung des Phenylxanthyliumchlorid-Eisendoppelsalzes aus Xanthon, nur mit der Änderung, daß man die Hälfte oder ein Drittel der theoretischen Menge des Grignardschen Reagens anwendet. Methylmagnesiumjodid liefert 2-Methyl-phenopyryliumsalze.

Eine zweite, allgemeinere Synthese, die zugleich die Phenopyryliumsalze in reichen Ausbeuten zugänglich macht, fanden wir bald darauf in der Einwirkung von Acetaldehyd oder Ketonen auf Salicylaldehyd und inneren Ringschluß der entstehenden Kondensationsprodukte



IV

Es sind auf diese Weise sowohl die Salze des einfachsten Phenopyryliums aus Cumaraldehyd, als auch die des in Stellung (2) substituierten Methylderivates (aus Methylcumarketon) und des Phenylderivates (aus Phenylcumarketon) dargestellt worden und in den zwei letzten Fällen mit den nach der anderen Synthese gewonnenen identifiziert worden.

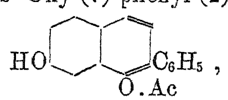
So entsteht z. B. aus Salicylaldehyd und Acetophenon, wenn man diese im molekularen Verhältnis gemischt mit oder ohne Lösungsmittel in der Kälte mit Salzsäuregas behandelt, die Reaktionsmasse mit Salzsäure auszieht und letztere mit Eisenchlorid fällt, dasselbe gelbe, luftbeständige Eisendoppelsalz vom Schmp. 125°, das aus Cumarin erhalten worden ist.

Ferner sind gewonnen, und in Form von ihren Eisendoppelsalzen charakterisiert und analysiert worden, folgende Homologe: aus Methyläthylketon und Salicylaldehyd zwei isomere Doppelsalze vom

[1]) Die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Cumarin ist bereits von Houben studiert worden. Die Beziehungen der verschiedenen, bei der Reaktion auftretenden Körper sollen nach einer mit diesem Autor getroffenen Übereinkunft eingehend untersucht werden.

Dimethyl-(2.3)- und Äthyl-(2)-Phenopyrylium sich ableitend; aus Valeraldehyd und Salicylaldehyd das Isopropyl-(3)-derivat, aus Diäthylketon und Salicylaldehyd das isomere Methyl-(3)-äthyl-(2)-Derivat, aus Pinakolin und Salicylaldehyd das Tertiärbutyl-(2)-Derivat; aus Butyron und Salicylaldehyd das Äthyl-(3)-normal-propyl-(2)-Derivat, aus Desoxybenzoin das Diphenyl-(2.3)-Derivat, aus β-Naphtholaldehyd und Acetophenon das Phenyl-(2)-naphthopyrylium-Eisendoppelsalz, aus Naphtholaldehyd und Desoxybenzoin das Diphenyl-(2.3)-naphthopyryliumderivat, aus Resorcylaldehyd und Acetophenon das Oxy-(7)-phenyl-(2)-phenopyrylium und aus Resacetophenon und Acetophenon das Oxy-(7)-methyl-(4)-phenyl-(2)-phenopyrylium.

Leitet man in ein flüssiges Gemisch von Resorcylaldehyd und Acetophenon Salzsäuregas, so scheiden sich nach wenigen Minuten schöne gelbe Krystalle des Oxy-(7)-phenyl-(2)-phenopyryliumchlorids,



aus, die sich aus verdünnter Salzsäure umkrystallisieren lassen.

Die Beschreibung dieses Körpers und seiner Reaktionen stimmte genau mit derjenigen, welche Bülow für das von ihm aus Benzoyl-acetaldehyd und Resorcin erhaltene Produkt gibt, überein. Wir halten die beiden Verbindungen für identisch. Die große Anzahl von Salzen, die Bülow aus 1.3-Diketonen und Dioxybenzolen gewonnen hat, sind demnach Oxysubstitutionsprodukte der Phenopyryliumsalze. Es kommt ihnen also eine um ein Molekül Wasser ärmere Formel zu als Bülow annimmt. Dieser Umstand war leicht zu übersehen, da die Salze der Oxyderivate stets mit hartnäckig zurückgehaltenem Krystallwasser sich ausscheiden, genau wie ihre Isologen in der Chinolinreihe (die den Jodmethylaten der Oxychinoline entsprechenden Salze) dies tun.

Wir haben das Pikrat des Oxy-(7)-phenyl-(2)-phenopyryliums, das aus wasserhaltigem Alkohol in schönen, dunkelgelben Nadeln krystallisiert, zuerst im Exsiccator bis zum konstanten Gewicht gebracht und dann konstatiert, daß es abweichend von der Annahme Bülows[1]) bei 100° sein Krystallwasser verliert, ohne Anzeichen von Zersetzung zu zeigen.

0.1250 g Sbst. bis zum konstanten Gewicht (3—4 Stunden) im Dampftrockenschrank erwärmt, verlieren 0.0050 g H_2O.

$C_{21}H_{15}O_{10}N_3$. Ber. H_2O 3.84. Gef. H_2O 4.00.

Das getrocknete Pikrat wird nun verbrannt.

---

[1]) Diese Berichte **34**, 3894 [1901].

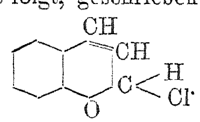
0.1210 g Sbst.: 0.2473 g CO_2, 0.0298 g H_2O.

$C_{21}H_{13}O_9N_3$. Ber. C 55.86, H 2.90.

Gef. » 55.74, » 2.76.

Die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Dimethylpyron liefert bei ihrer Aufarbeitung farbige, aber leider flüssige Doppelsalze. Dagegen gelingt die Darstellung eines krystallinischen, farbigen Eisendoppelsalzes aus Phenylmagnesiumbromid und Paracotoin. Dieses würde also das erste wahre tertiäre Salz des einfachsten Pyryliumringes bilden. Die oben skizzierten Verbindungen und Synthesen werden demnächst eingehend beschrieben werden.

Seitdem die Existenz von wahren sauerstofffreien Salzen des Triphenylcarbinols nachgewiesen ist, ist auch für die von dem Einen von uns als Oxoniumverbindungen beschriebenen cyclischen Basen als Carboniumverbindungen, die Carbinolformel möglich. Vom rein formalen Standpunkt können die Phenopyryliumverbindungen ebenfalls als Carboniumverbindungen, wie folgt, geschrieben worden:



Doch kann man, nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse, in einer Verbindung von dieser Form weder die salzartigen Eigenschaften, noch die gelbe Färbung voraussehen, denn während für die Carboniumformel der Xanthylium- und Coeroxoniumverbindungen das Vorhandensein der sauerstofffreien Salze des analog gebauten Triphenylcarbinols ins Feld geführt werden kann, sind keine sauerstofffreien Salze bekannt, die dem Phenopyryliumsalzen analoge Struktur besäßen oder eine ähnliche Atomgruppierung aufwiesen.

Die durch den Versuch nachgewiesene Existenz farbiger Salze von der Zusammensetzung der oben beschriebenen ist also als starke Stütze der Oxoniumtheorie zu betrachten. Diese Verbindungen erfüllen vollkommen die Postulate derselben, während andererseits ihre Auffindung ohne leitende Führung der Oxoniumtheorie nur durch Zufall hätte erfolgen können.

Nehmen wir aber im Phenopyrylium vierwertigen Sauerstoff an, so ist derselbe auch im Xanthylium und Coeroxonium anzunehmen, wie ja auch die Basizität dieser Basen im Vergleiche mit den wahren Carboniumsalzen dafür spricht.

Doch sind Fälle denkbar, wo innerhalb des Moleküls die Konkurrenz der Carbonium- und Oxoniumgruppierungen unter gewissen Umständen (Temperatur) zu gunsten der ersten sich neigen oder Tautomerie und Gleichgewicht zwischen den beiden Formen eintreten kann.

Grunewald, 14. August 1907.

547. Edmund Knecht und Eva Hibbert: Das Titantrichlorid in der volumetrischen Analyse.

[Dritte Mitteilung.]

(Eingegangen am 14. August 1907.)

Seit unserer letzten Mitteilung über dieses Thema[1]) haben wir einige Abänderungen an den bestehenden Methoden als zweckmäßig gefunden, während die Methode zur Bestimmung von Nitrokörpern in dem Sinne ergänzt wurde, daß dieselbe auch in Wasser unlösliche und schwer sulfonierbare Nitrokörper einschließt. Auch kamen andere Körperklassen in den Bereich unserer Untersuchungen, und wir teilen im folgenden die erzielten Resultate in Kürze mit. Inzwischen haben andere die reduzierenden Eigenschaften des Titantrichlorids zu verschiedenen Bestimmungen verwendet. So arbeitete Hr. F. S. Sinnat im hiesigen Laboratorium ein Verfahren aus zur Bestimmung von Naphthalin im Leuchtgas[2]), das auf der Titrierung des ausgeschiedenen Naphthalinpikrats beruhte und genauere Zahlen lieferte als die gewöhnliche gravimetrische Methode. Dasselbe Prinzip verwendete er zur Bestimmung der Molekulargewichte organischer Stickstoffbasen, indem er in den gut krystallisierenden Pikraten die Pikrinsäure mittels Titantrichlorid bestimmte[3]). Fernerhin zeigte er, daß die Bestimmung von Nitraten in Trinkwässern[4]) durch Titration der gebildeten Pikrinsäure absolute an Stelle der früheren vergleichenden Resultate liefert. Außerdem zeigt Hr. E. L. Rhead, daß sich das Reagens zur volumetrischen Bestimmung des Kupfers[5]) vorzüglich eignet.

Bestimmung von Nitrokörpern.

In einer früheren Mitteilung[6]) erwähnten wir, daß wir bei der Titration der Kreso- resp. der Xylo-Pikrinsäure Resultate erhielten, die nur etwa 90 % des verwendeten Produktes aufwiesen. Diese merkwürdigen Ausnahmen waren für die allgemeine Gültigkeit des Verfahrens verhängnisvoll, und wir haben deshalb das Verhalten der beiden Körper näher untersucht. Es stellte sich dabei, wie aus den weiter unten ausgeführten Beleganalysen ersichtlich ist, heraus, daß bei der Verwendung eines großen Überschußes an Titantrichlorid und 5 Minuten langem Kochen im Kohlensäurestrom Zahlen erhalten werden, welche mit der Theorie übereinstimmen[7]).

---

[1]) Diese Berichte **38**, 3318 [1905]. [2]) Journ. of Gas Lighting **18**, 288.

[3]) Proc. Chem. Soc. **301**, 297. [4]) Ibid. **314**, 355.

[5]) Journ. Chem. Soc. **1906**, 1491. [6]) Diese Berichte **39**, 3482 [1904].

[7]) Bekanntlich wurden bei der Reduktion der Pikrinsäure zuerst die zur OH-Gruppe *o*-ständigen Nitrogruppen reduziert, während die in *p*-Stellung stehende NO_2-Gruppe der Wirkung des Reduktionsmittels am meisten Wider-

symm. Trinitro-kresol (Schmp. 106°). 0.1 g wurde in Wasser gelöst und auf 500 ccm eingestellt. 10 ccm dieser Lösung wurden mit 100 ccm Titantrichloridlösung (1 ccm = 0.001404 g Fe) versetzt und im Kohlensäurestrom 5 Minuten lang gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit eingestellter Eisenalaunlösung zurücktitriert, woraus sich ergab:

Überschuß an $TiCl_3$ = 41.0 ccm.

Für die Reduktion wurden demnach verbraucht:

100 — 41.0 = 59.0 ccm $TiCl_3$,

und da 247 Teile Trinitro-kresol 1008 Teilen Eisen entsprechen, so ergibt sich als Resultat **99.83 %**.

Symm. Trinitro-xylenol. 0.1 g in 250 ccm. Davon wurden 10 ccm mit 50 ccm $TiCl_3$ versetzt, gekocht und mit Eisenalaun zurücktitriert. Verbraucht wurden im ganzen 11.2 ccm $TiCl_3$, was einem Gehalt von **100.21 %** entspricht.

Bestimmung von wasserunlöslichen und schwer sulfonierbaren Nitrokörpern.

Bei diesen Körpern gestaltet sich der Gang der Analyse so, daß ein bestimmtes Gewicht des Nitrokörpers in Alkohol gelöst und langsam in ein bekanntes Volumen eingestellter heißer Titantrichloridlösung eingetragen wird. Das Ganze wird dann während 5 Minuten im Kohlensäurestrom gekocht, sodann abgekühlt und der Überschuß an $TiCl_3$ mittels eingestellter Eisenalaunlösung zurücktitriert. Es empfieht sich, auch zu diesen Bestimmungen einen erheblichen Überschuß an Titantrichlorid zu verwenden. Da in der Regel beträchtliche Quantitäten Alkohol zur Lösung des Nitrokörpers nötig sind und diese Flüssigkeit bekanntlich größere Mengen Sauerstoff in Lösung hält, so muß bei jeder genauen Bestimmung ein Kontrollversuch ausgeführt werden, um den daraus erwachsenden Fehler zu eliminieren.

m-Dinitro-benzol vom Schmp. 90°. 0.1 g wurden in 100 ccm Alkohol kalt gelöst. Von dieser Lösung wurden 25 ccm zu einer heißen Lösung von 50 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0.004219 g Fe) und 50 ccm konzentrierter Salzsäure gegeben, 5 Minuten im Kohlensäurestrom gekocht und unter Zusatz von Rhodankalium mittels Eisenalaun zurücktitriert. Der Überschuß an $TiCl_3$, wurde zu 25.29 ccm befunden, so daß 50 — 25.29 = 24.71 ccm für die Reaktion verbraucht wurden. Von dieser Ziffer ist die Menge $TiCl_3$, die nach dem Kontrollversuche von 25 ccm des Alkohols und 25 ccm der Salzsäure verbraucht wurde, und welche 0.98 ccm ausmachte, in Abzug zu bringen. Zur eigent-

---

stand leistet. Die vollständige Reduktion vollzieht sich aber bei der Pikrinsäure unter Verwendung eines Überschusses an Reduktionsmittel verhältnismäßig leicht. Beim Trinitrokresol resp. Trinitroxylenol ist jedoch die vollständige Reduktion schwieriger, und es scheint die zur OH-Gruppe in Meta-Stellung stehende CH_3-Gruppe der Reduktion gewissermaßen eine sterische Hinderung zu bieten.

lichen Reduktion wurden daher verwendet 24.71 — 0.98 = 23.73 ccm $TiCl_3$, und da 168 g Dinitrobenzol = 672 g Fe, so ergibt sich 100.11 %.

Dinitro-toluol-(1.2.4) vom Schmp. 71°. Hierbei wurde ähnlich verfahren wie beim Dinitrobenzol, nur waren die Stammlösung (0.1 g in 250 ccm), sowie die Titanlösung (1 ccm = 0.001413 g Fe) verdünnter. Die Titration ergab **99.72** %.

Dinitro-naphthalin-(1.8) vom Schmp. 170° ergab nach demselben Verfahren **99.74** %.

Die Methode ist infolge der nötigen Kontrollversuche allerdings etwas kompliziert, jedoch lassen sich solche Bestimmungen bei einiger Gewandtheit in kürzerer Zeit ausführen als die gewöhnliche Stickstoffbestimmung nach Dumas. Dabei hat die Methode aber den Vorzug, daß man mit viel geringeren Mengen Substanz als zu gewöhnlichen Bestimmungen nötig sind, mehrere Analysen ausführen kann.

Farbstoffe.

Indigo. Die von uns angegebene Methode zur Bestimmung des Indigotins in natürlichen Indigosorten ist von den HHrn. Bergtheil und Briggs[1]) mit anderen bestehenden Methoden verglichen worden und gibt in ihren Händen zuverlässige Resultate. Dagegen sollen nach Bloxam[2]) unsere Versuchsbedingungen ungünstig gewählt sein und das Vorkommen erheblicher Fehler ermöglichen. Bei einer sorgfältigen Nachprüfung fanden wir die Einwände des Hrn. Bloxam nicht bestätigt[3]). Bei Anwendung von chemisch reinem Indigotin ist allerdings eine mögliche Fehlerquelle vorhanden, indem nach dem Zusatze des Calciumcarbonats eine große Tendenz zur Krystallisation sich äußert. Verdünnt man aber die Lösung z. B. auf 1 l anstatt auf 500 ccm, so läßt sich diesem Übelstande leicht abhelfen. Übrigens war unsere Methode nicht zur Analyse chemisch reinen Indigotins, sondern zur Wertbestimmung natürlicher Indigosorten bestimmt.

Thioindigo. Dieser neue, von Hrn. P. Friedländer entdeckte Farbstoff[4]) läßt sich mittels Titantrichlorid ebenso leicht titrieren wie Indigo, indem derselbe quantitativ zur farblosen Leukoverbindung reduziert wird. Das zur Analyse verwendete Präparat wurde zur Reinigung aus siedendem Benzol umkrystallisiert und so in Form von großen, schön roten Krystallen erhalten.

Eine Schwefelbestimmung ergab 21.42 %. Ber. für $C_{16}H_8S_2O_2$ 21.62 %.

Zur Analyse wurden 0.4660 g Farbstoff mit 5 ccm rauchender (20-proz.) Schwefelsäure während 2 Stunden auf 35° erwärmt, die Lösung in Wasser

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **1906**, 729. [2]) Ibid. 735.

[3]) Journ. Soc. Dyers and Col. **1906**, 330.

[4]) Diese Berichte **39**, 1060 [1906].

gegossen und auf 250 ccm eingestellt. Davon wurden 50 ccm im Kohlensäurestrom unter Zusatz von 20 ccm einer 20-proz. Seignettesalzlösung mittels $TiCl_3$ heiß titriert. Es wurden verbraucht 21.9 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0.001612 g Fe), woraus sich berechnet **100.10** % Thioindigo.

Azofarbstoffe. Von den Azofarbstoffen, welche Baumwolle direkt anfärben, werden die meisten durch Zusatz von Mineralsäuren zu ihren wäßrigen Lösungen vollständig ausgefällt und in diesem Zustande nur langsam von $TiCl_3$ reduziert. Wir haben deshalb zur volumetrischen Bestimmung dieser Farbstoffe die indirekte Methode [1]) empfohlen. Da diese jedoch längere Zeit beansprucht als die direkte, so haben wir versucht, ob nicht auch hier, wie bei den basischen Farbstoffen, ein Zusatz von Seignettesalz den Gang der Analysen vereinfachen würde. In der Tat gelingt die Titration nach diesem Zusatze auf direktem Wege, jedoch war bei gelben Farbstoffen, wie z. B. Chrysophenin, der Endpunkt infolge der Bildung des gelblich gefärbten Titanotartrats sehr unklar. Es seien hier nur zwei typische Beispiele angeführt:

	Indirekte Titration	Direkte Titration
Benzopurpurin 4 B	86.80 %	86.50 %
Erika B	82.12 »	82.32 »

Diaminschwarz und Diaminviolett gaben ebenfalls nach beiden Methoden übereinstimmende Resultate.

In seiner interessanten Arbeit über die Spaltung der Azokörper durch Salpetersäure [2]) hebt Hr. O. Schmidt hervor, daß diejenigen Azokörper, welche keine freie Amido- resp. Hydroxylgruppe enthalten, durch Zinnchlorür bloß bis zum Stadium der betreffenden Hydrazoverbindungen reduziert werden. Es war deshalb von Interesse zu erfahren, ob dies bei der Einwirkung des viel energischeren $TiCl_3$ auch der Fall sein würde. Dies wurde allerdings schon früher am Chrysphenin [3]) erwiesen, jedoch hielten wir es für angebracht, den Versuch ebenfalls an dem von Hrn. Schmidt angeführten p_1-Nitro-p_2-methoxy-azobenzol auszuführen. Die Bestimmung geschah nach der oben beschriebenen Methode für unlösliche Nitrokörper.

0.25 g Sbst. vom Schmp. wurden in 250 ccm Alkohol gelöst und hiervon 10 ccm mittels $TiCl_3$ titriert.

Verbraucht wurden 0.02177 g $TiCl_3$ (als Fe ber.), während zur vollständigen Reduktion der Verbindung $\begin{matrix} N.C_6H_4.NO_2 \\ \colon \\ N.C_6H_4.OCH_3 \end{matrix}$ 0.02179 g nötig sind.

---

[1]) Diese Berichte **36**, 1552 [1903].

[2]) Diese Berichte **38**, 3202 [1905]. Die Priorität der Entdeckung dieser Reaktion gebührt übrigens Hrn. R. Jansen, siehe Journ. Soc. Dyers and Col. **1898**, 123.

[3]) Journ. Soc. Dyers and Col. **1905**, 3.

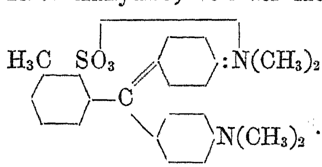
o-Nitrophenyl-azo-phenol. Vor kurzem hat Hr. Grandmougin darauf hingewiesen, daß dieser Körper bei sukzessiver Behandlung mit Natriumhydrosulfit und Zinnchlorür nur bis zum Stadium eines Triazols reduziert wird [1]).

In Anbetracht dieses Befundes war es von Interesse zu erfahren, wie sich dieser Körper als Prototyp der *o*-Nitroazoverbindungen gegen Titantrichlorid verhalten würde, denn die von Hrn. Grandmougin erhaltenen Resultate ließen vermuten, daß eine quantitative Bestimmung solcher Körper durch Reduktion nicht gelingen könnte. Der Versuch zeigte indessen, daß die Reduktion durch Titantrichlorid eine vollständige ist.

0.1 g *o*-Nitrophenylazophenol wurde in 250 ccm verdünntem Alkohol gelöst. Davon wurden 25 ccm mit 50 ccm $TiCl_3$ versetzt, im Kohlensäurestrom gekocht, abgekühlt und mittels Eisenalaun zurücktitriert. Die 25 ccm verlangen theoretisch zur vollständigen Reduktion

0.02304 g $TiCl_3$ (als Fe berechnet)
verbraucht wurde 0.02304 » » »
was einem Gehalte von **100.0** % entspricht.

p,p'-Tetramethyldiamidodiphenyl-*m*-tolyl-carbinol-*o*-sulfosäure (inneres Anhydrid) von der Konstitution,



Dieser zuerst von Hrn. T. Sandmeyer dargestellte und beschriebene Farbstoff [2]) bildet große, prachtvoll metallisch schillernde, dichroitische Krystalle. Der Farbstoff ist nicht Handelsprodukt, bietet jedoch aus dem speziellen Grunde Interesse, weil derselbe von allen den in unserer zahlreichen Sammlung vorhandenen der einzige [3]) war, der bei Gegenwart von Natriumacetat durch Gerbsäure und nicht durch Gallussäure gefällt wird [4]). Es lag nahe, dieses Verhalten des Farbstoffes zur Tanninbestimmung zu verwerten, indem ein bekanntes

[1]) Diese Berichte **33**, 3931 [1906].

[2]) Journ. Soc. Dyers and Col. **1896**, 155.

[3]) Durch die Güte der HHrn. J. R. Geigy & Co. in Basel sind wir seitdem in den Besitz zweier anderer Farbstoffe gelangt, welche diese Eigenschaft ebenfalls zeigen.

[4]) Die gewöhnlichen basischen Farbstoffe, wie z. B. Fuchsin, Malachitgrün, Methylenblau, Safranin usw., werden bei Gegenwart von Natriumacetat durch Gallussäure quantitativ ausgefällt.

Volumen der Tanninlösung nach Zusatz von Natriumacetat mit einer bekannten Menge (im Überschuß) des Farbstoffes zusammengebracht und nach Entfernung des Niederschlags durch Filtration der Überschuß an Farbstoff durch direktes Titrieren des Filtrats (oder eines aliquoten Teiles desselben) mittels $TiCl_3$ bestimmt wurde. Bisher haben diese Versuche indessen keine sehr befriedigenden Resultate ergeben, jedoch behalten wir uns ein weiteres Studium dieser Reaktion vor. Die Titration des Farbstoffes erfolgte mittels $TiCl_3$ bei Gegenwart von Seignettesalz sehr glatt und ergab

Farbstoff, $C_{24}H_{26}N_2SO_3$	89.14 %
Krystallwasser bei 100°	10.80 »
	99.94 %

Eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab 5.88 %.
Ber. f. $C_{24}H_{26}N_2SO_3$ (mit 10.8 % Wasser) 5.93 %.

Bestimmung des Eisens.

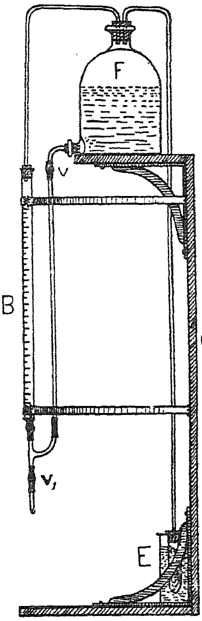
Bei der Titrierung des Ferrieisens hatten wir in unserer ersten Mitteilung[1]) zur Erkennung des Endpunktes eine Tüpfelprobe mit Rhodankalium empfohlen. Seit längerer Zeit verwenden wir diese Tüpfelprobe nicht mehr, sondern setzen das Rhodankalium in beträchtlichem Überschuß direkt dem zu titrierenden Ferrisalz zu. Die so erhaltenen Resultate sind genau, und es wird durch diese Modifikation die Bestimmung vereinfacht und zugleich beschleunigt.

Es wurde schon früher[2]) auf die Methode der Einstellung der Titantrichloridlösung hingewiesen, doch möchten wir zu den dortigen Angaben noch Folgendes hinzufügen. Als Urtitersubstanz verwenden wir Mohrsches Salz, wovon 14 g in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst werden und die Lösung dann auf 1 L eingestellt wird. Zu 50 ccm dieser Lösung (= 0.1 g Fe) lassen wir zur Überführung des Ferroeisens in Ferrieisen Permanganatlösung (etwa $^1/_{50}$-normal) zufließen, bis eine blasse Rosafärbung eintritt. Dann wird Rhodankalium zugefügt und bis zur Entfärbung mit $TiCl_3$ titriert. Da man die Lösung des Ferroammoniumsulfats nicht vor Oxydation zu schützen braucht, so läßt sich dieselbe unbegrenzt lange aufbewahren. Weit bequemer ist natürlich die Einstellung der Lösung auf Eisenalaun, jedoch kann man sich immer auf dessen Reinheit verlassen.

Der Apparat, dessen wir uns seit einigen Jahren zu diesen Bestimmungen bedient haben und der sich als zweckentsprechend bewährt hat, ist in der Figur auf S. 3825 skizziert. Derselbe besteht aus dem Holzgestell *G*, welches die Vorratsflasche *F* und die Bürette

[1]) Diese Berichte **36**, 1551 [1903]. [2]) l. c.

B trägt. Die Füllung der Bürette geschieht durch Öffnen des Bunsenverschlusses *v*. Sobald man durch Öffnen des Verschlusses v_1 Flüssigkeit aus der Bürette fließen läßt, entwikkelt sich in dem unten angebrachten kleinen Entwicklungsapparat *E* aus Zink und Salzsäure Wasserstoff, der die entfernte Flüssigkeit in der Flasche sowie im oberen Teil der Bürette ersetzt. Um der Diffusion des Luftsauerstoffs in den Apparat möglichst vorzubeugen, empfiehlt es sich, ungefähr alle sechs Monate die Gummipropfen mit einem mit Toluol befeuchteten Lappen zu reinigen.



Die Bestimmung des Ferro- und Ferrieisens in einem Gemisch derselben wurde schon früher[1]) beschrieben. Zu dem gleichen Resultat gelangen wir ohne Verwendung von Permanganat, indem wir uns zur Verwandlung des Ferro- in Ferrieisen des Wasserstoffsuperoxyds bedienen. Die Lösung wird zu diesem Zweck zuerst mit Ammoniak und dann mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Die Umwandlung erfolgt fast momentan, und durch darauf folgendes, zwei Minuten langes Kochen wird der Überschuß des Wasserstoffsuperoxyds vollständig zersetzt. So erhielten wir bei Verwendung einer auf Mohrsches Salz eingestellten Titantrichloridlösung folgende Resultate:

Blumendraht	99.70 % Fe
Derselbe, mittels Kaliumpermanganat bis zum ersten Eintritt der Rosafärbung	99.80 » »
Goldschmidtsches Eisenblech von Merck	99.92 » »
» » mittels Kaliumpermanganat	99.80 » »
Reines Ferrosulfat	20.11 » »
» » ber.	20.14 » »

Die direkte Bestimmung des Ferrieisens erlaubt ferner eine bequemere Handhabung des Mohrschen Verfahrens zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs und bietet vor dem alten Permanganatverfahren den Vorzug, daß etwaige organische Verunreinigungen in dem zu untersuchenden Wasser das Resultat nicht beeinträchtigen.

---

[1]) Diese Berichte **36**, 1551 [1903].

Bestimmung des Natriumhydrosulfits.

Obschon die Bestimmung dieses Körpers in Lösungen nach der von Bernthsen vorgeschlagenen Methode (Titrieren mit der Hydrosulfitlösung in eine Indigcarminlösung von bekanntem Indigotingehalt bis zum Verschwinden der Blaufärbung) an Genauigkeit und Einfachheit in der Ausführung nichts zu wünschen übrig läßt, stößt man bei der Analyse der nunmehr im Handel vorkommenden und in großen Mengen verwendeten festen Hydrosulfite auf Schwierigkeiten, welche zu ganz erheblichen Fehlern führen können. So tritt z. B. beim Auflösen des festen Natriumhydrosulfits in Wasser fast sofort eine teilweise Zersetzung unter Abgabe von schwefliger Säure ein. Durch Zusatz von Natronlauge zum Lösungswasser wird diese Zersetzung zwar vermieden, aber dann absorbiert die Lösung so rasch Sauerstoff aus der Luft, daß schon in wenigen Sekunden das Resultat beeinträchtigt wird. An ein Umfüllen der eingestellten Lösung in eine Bürette ohne besondere Maßnahmen zur Verhütung des Luftzutritts ist nicht zu denken. In Anbetracht dieser Verhältnisse haben wir zur Analyse des festen Natriumhydrosulfits einen Weg eingeschlagen, in dem wir diese Schwierigkeiten vollständig überwunden zu haben glauben. Das Prinzip der Methode besteht darin, daß eine abgewogene Menge des festen Salzes in eine unter Kohlensäure stehende Lösung einer bekannten Menge (selbstverständlich in genügendem Überschuß) eines leicht mittels $TiCl_3$ bestimmbaren Farbstoffs eingetragen wird. Nachdem das Hydrosulfit sein Äquivalent an Farbstoff reduziert hat, wird die unreduziert gebliebene Farbstoffmenge durch Titration mit $TiCl_3$ ermittelt[1]), und man erhält so den Reduktionswert des Hydrosulfits. Als Farbstoff fanden wir das gewöhnliche Methylenblau am geeignetsten für diesen Zweck, weil dasselbe in der Kälte glatt von $TiCl_3$ sowie von Hydrosulfit reduziert wird. Zunächst wurde festgestellt, daß die Reaktion zwischen Hydrosulfit und Methylenblau wie bei Indigo quantitativ verläuft. Um dieses zu prüfen, wurde eine schwach alkalische Hydrosulfitlösung bereitet und in denselben Apparat, der zur Aufbewahrung der $TiCl_3$-Lösung diente, eingefüllt. Die Lösung wurde dann auf bekannte Weise auf reines Indigotin eingestellt. Die Titrierung des mit Essigsäure angesäuerten Methylenblaus mit dieser Lösung erfolgte im Kohlensäurestrom und gab einen

[1]) Da bekanntlich das Titantrichlorid die schweflige Säure zu hydroschwefliger Säure reduziert und diese sich leicht unter Schwefelabscheidung zersetzt, so war die Möglichkeit vorhanden, daß diese Nebenreaktion auf die Hauptreaktion störend wirken könnte. Indessen haben wir uns durch den Versuch davon überzeugt, daß sogar nach Zusatz von bedeutenden Mengen Bisulfit der Gang der Titration ein normaler ist.

scharfen Endpunkt. Die dabei erhaltenen Resultate stimmten mit denjenigen, die mittels $TiCl_3$ gewonnen wurden, genau überein[1]).

Der Gang der Analyse gestaltet sich wie folgt: Ungefähr 0.2 g des in einem Wägerohr enthaltenen Hydrosulfits werden direkt in 25 ccm einer 10 g im Liter enthaltenden Methylenblaulösung eingetragen. Durch nachträgliches Wägen erhält man das genaue Gewicht des verwendeten Hydrosulfits. Die Methylenblaulösung ist in einem Erlenmeyer-Kolben enthalten, durch den ein Kohlensäurestrom geleitet wird. Das Hydrosulfit reduziert beim Auflösen sofort eine äquivalente Menge Methylenblau, und der Überschuß wird dann nach dem Ansäuern der Lösung mit Essigsäure[2]) mittels eingestellter $TiCl_3$-Lösung titriert. Die Berechnung ist eine einfache, indem je 2 Fe einem Molekül $Na_2S_2O_4$ gleich sind.

So erhielten wir mit einem festen Hydrosulfit durch Eintragen einer gewogenen Menge im Überschuß von Methylenblau und nachheriges Titrieren mittels $TiCl_3$ 87.77 % $Na_2S_2O_4$. Dasselbe Muster ergab durch Eintragen in überschüssige Indigolösung und darauffolgendes Titrieren mittels eingestellter Hydrosulfitlösung 87.65 %.

Ein anderes Muster ergab mittels Methylenblau und $TiCl_3$ **79.19** % und mittels Methylenblau und eingestellter Hydrosulfitlösung **79.26** % $Na_2S_2O_4$. Das höchste Resultat, das wir bis jetzt mit einem technischen Artikel erhielten, war **95.50** %.

Hr. F. P. Treadwell macht uns freundlichst auf einen Schreibfehler aufmerksam, der leider bei der Beschreibung unseres Verfahrens zur Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds[3]) übersehen wurde. Zeile 13 von unten sollte es nämlich heißen 10 ccm anstatt 25 ccm. Bei dieser Gelegenheit möchten wir ferner darauf aufmerksam machen, daß bei der Bestimmung des Methylenblaus[4]) der Zusatz von Seignettesalz unterbleiben soll, und daß bei der Bestimmung des Ammoniumpersulfats[5]) das $TiCl_3$ eisenfrei sein muß.

Municipal School of Technology, Manchester.

---

[1]) Safranin läßt sich ebenfalls auf diese Weise mittels Natriumhydrosulfit mit großer Genauigkeit bestimmen. Bei Azofarbstoffen ist indessen der Endpunkt nicht deutlich, und es kann deshalb das Hydrosulfit das Titantrichlorid zu solchen Bestimmungen nicht ersetzen.

[2]) Säuert man nicht genügend an, so tritt bei der vollständigen Reduktion eine weiße Trübung der Flüssigkeit ein, welche störend wirken kann.

[3]) Diese Berichte 38, 3324 [1905]. [4]) loc. cit., S. 3323.

[5]) loc. cit.

48. P. Pfeiffer: Zur Kenntnis der Bisaquo-chromsalze.

(Eingegangen am 15. August 1907.)

Vor kurzem habe ich die Diaquotetramminchromsalze, $[Cr(NH_3)_4(OH_2)_2]X_3$ beschrieben [1]) und vor allem gezeigt, daß die beiden in den Verbindungen vorhandenen Wassermoleküle wesentlich für den ganzen Charakter der Salze sind. Sie können nicht aus dem Molekül entfernt werden, ohne daß gleichzeitig negative Reste ihren Ionencharakter verlieren und in direkte Bindung mit dem Chromatom treten. Dementsprechend haben wir folgende Übergangsreihe zwischen den Diaquo- und den Diacidosalzen:

$$\left[(H_3N)_4Cr\begin{matrix}OH_2\\OH_2\end{matrix}\right]X_3 \rightleftharpoons \left[(H_3N)_4Cr\begin{matrix}X\\OH_2\end{matrix}\right]X_2 \rightleftharpoons \left[(H_3N)_4Cr\begin{matrix}X\\X\end{matrix}\right]X,$$

welche deutlich erkennen läßt, daß, ganz im Sinn der Koordinationslehre, je ein Wassermolekül koordinativ gleichwertig je einem negativen Rest X ist [2]).

A priori sollte man nun erwarten, ganz analoge Verhältnisse bei den Diäthylendiamin-chromsalzen anzutreffen (ein Äthylendiaminmolekül ist bekanntlich koordinativ gleichwertig zwei Ammoniakmolekülen), jedoch hat die nähere Untersuchung zu wesentlich neuartigen Ergebnissen geführt.

Es gelingt, in der Diäthylendiaminchromreihe ein wasserhaltiges Bromid herzustellen, in welchem, ähnlich wie beim Diaquotetramminbromid, $[Cr(NH_3)_4(OH_2)_2]Br_3$, sämtliche Bromatome Ionencharakter haben. Dieser schön krystallisierte, orangefarbene Körper besitzt aber nicht die normale Zusammensetzung $[Cr\,en_2(OH_2)_2]Br_3$; es kommt ihm die wasserreichere empirische Formel $CrBr_3 + 2\,en + 4\,H_2O$ zu. Im Phosphorpentoxyd-Exsiccator ist er durchaus stabil; er verliert unter diesen Bedingungen kein Wasser. Dagegen verwandelt er sich in ein wasserärmeres Produkt, wenn man z. B. seine wäßrige, bromwasserstoffhaltige Lösung einige Zeit lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Das so gebildete exsiccatorbeständige, bordeauxrote Salz hat die Formel: $CrBr_3 + 2\,en + 2\,H_2O$; es hat also zwei Moleküle Wasser weniger als das ursprüngliche Salz, mithin gerade diejenige Zusammensetzung, welche für ein Bromid, dessen sämtliche Bromatome ionogen sind, erwartet wurde. Es zeigte sich aber, daß mit dem Verlust von zwei Molekülen Wasser ein Bromatom seinen Ionencharakter eingebüßt hat, so daß also auch das bordeauxrote Salz einen zu

---

[1]) Diese Berichte **40**, 3126 [1907].

[2]) Eine Abhandlung über die zu den Diacidosalzen gehörenden Dirhodanatotetramminsalze ist der Ztschr. für anorgan. Chem. eingesandt worden.

großen Wassergehalt aufweist. Entfernt man nun noch die letzten beiden Wassermoleküle aus dem Bromid durch Erhitzen des trocknen Salzes oder durch Eindampfen seiner wäßrigen, bromwasserstoffhaltigen Lösung, so entsteht ein violettes Salz der Formel $CrBr_3 + 2en = [Cr\,en_2\,Br_2]Br$; hier ist nur noch ein Bromatom ionogen, die Zusammensetzung des Salzes also ganz normal[1]). Daß die drei erwähnten Salze konstitutionell eng zusammen gehören, ergibt sich aus der Reversibilität ihrer gegenseitigen Beziehungen. Das violette Dibromomonobromid geht durch Aufnahme zweier Moleküle Wasser wieder rückwärts in das bordeauxrote Monobromodibromid und letzteres durch Zufügen zweier weiterer Moleküle Wasser wieder in das orangefarbene Tribromid über. Tabellarisch lassen sich die skizzierten Tatsachen folgendermaßen kurz zusammenfassen:

$$\underset{\substack{\text{orange} \\ 3\ \text{Br-Ionen}}}{CrBr_3 + 2en + 4H_2O} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{bordeauxrot} \\ 2\ \text{Br-Ionen}}}{CrBr_3 + 2en + 2H_2O} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{violett} \\ 1\ \text{Br-Ion.}}}{CrBr_3 + 2en}$$

Vergleicht man nun dieses Schema mit der weiter oben angegebenen Zusammenstellung der gegenseitigen Beziehungen der Tetramminchromsalze, so erkennt man sofort, daß in der Äthylendiaminreihe je zwei Moleküle Wasser dieselbe Rolle spielen wie in der Ammoniakreihe je ein Molekül Wasser. Genau wie in der Ammoniakreihe durch Entfernen je eines Wassermoleküls jedesmal ein Halogenatom seinen Ionencharakter einbüßt, genau so bedingt in der Äthylendiaminreihe die Abspaltung von je zwei Wassermolekülen die Änderung der Natur eines Bromatoms. Diese experimentell feststehenden Tatsachen führen uns zur Annahme, daß bei den untersuchten äthylendiaminhaltigen Körpern je zwei Moleküle Wasser in einem innigen Konnex zu einander stehen, daß sie als Doppelwassermolekül O_2H_4 nur eine Koordinationsstelle besetzen, also koordinativ einwertig wirken. Wir haben dann folgende beiden Übergangsreihen, die einander vollständig entsprechen:

$$\left[(H_3N)_4\,Cr\begin{smallmatrix}OH_2\\OH_2\end{smallmatrix}\right]X_3 \rightleftharpoons \left[(H_3N)_4\,Cr\begin{smallmatrix}X\\OH_2\end{smallmatrix}\right]X_2 \rightleftharpoons \left[(H_3N)_4\,Cr\begin{smallmatrix}X\\X\end{smallmatrix}\right]X$$

$$\left[en_2\,Cr\begin{smallmatrix}O_2H_4\\O_2H_4\end{smallmatrix}\right]Br_3 \rightleftharpoons \left[en_2\,Cr\begin{smallmatrix}Br\\O_2H_4\end{smallmatrix}\right]Br_2 \rightleftharpoons \left[en_2\,Cr\begin{smallmatrix}Br\\Br\end{smallmatrix}\right]Br.$$

Das Wasser unterscheidet sich demnach dadurch wesentlich vom Ammoniak, daß es sich sowohl in monomolekularer wie auch bimole-

[1]) An der Luft nimmt das violette Dibromobromid, analog zahlreichen anderen Diacidosalzen, ohne Änderung der Farbe, ein Molekül Wasser auf; dieses Wassermolekül gehört aber nicht zum komplexen Radikal, wie schon daraus hervorgeht, daß z. B. das Dithionat der Dibromoreihe auch im lufttrockenen Zustand völlig wasserfrei ist.

kularer Form am Aufbau der Molekülverbindungen beteiligen kann, was ja nicht so befremdlich erscheint, wenn man berücksichtigt, daß schon das Wasser selbst im flüssigen Zustand polymerisiert ist. Es ist Sache der Einzelforschung, bei jedem einzelnen Aquosalz, am besten wohl durch genaue Untersuchung von Übergangsreihen, festzustellen, welcher Fall vorliegt. Auf die nähere Konstitution des O_2H_4-Komplexes soll hier nicht eingegangen werden. Jedenfalls wird dieses Doppelwassermolekül, da es nach obigem koordinativ einwertig ist, ganz entsprechend dem einfachen Wassermolekül nur mit einem Sauerstoffatom an das Chromatom gebunden sein [1]).

Wir kommen also auf Grund der vorliegenden experimentellen Untersuchung in der Äthylendiaminchromreihe zu einer Ansicht über das Verhalten des Wassers beim Aufbau von Molekülverbindungen, welche schon vor mehreren Jahren von Werner [2]) scharf ausgesprochen worden ist. Werner hat z. B. mehrfach darauf hingewiesen, daß u. a. die Alaune und die höheren Chromhalogenidhydrate sich dann und nur dann systematisch gut in sein System einordnen lassen, wenn man die Existenz von Doppelwassermolekülen annimmt. Da man allem Anschein nach komplexe Verbindungen mit Doppelwassermolekülen mehr und mehr auffinden wird, so erscheint es zweckmäßig, für den Komplex O_2H_4 einen besonderen Namen einzuführen; er soll im folgenden als »Bisaquo« bezeichnet werden. Den Aquo- und Amminsalzen stellen sich demnach die Bisaquosalze an die Seite.

Die nähere Untersuchung der oben beschriebenen Bisaquosalze hat gezeigt, daß sich dieselben leicht in eine Reihe von neuen Verbindungen überführen lassen, in denen sämtlich noch Doppelwassermoleküle vorhanden sind; gleichzeitig hat sich so ein weiterer Beitrag zur Kenntnis der additiven Salzbildung bei Metallhydroxyden ergeben. Läßt man auf das Dibisaquobromid, $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]Br_3$, Pyridin einwirken, so wird demselben ein Molekül Bromwasserstoff und ein Molekül Wasser entzogen, und es entsteht das rote basische Bromid: $[en_2Cr(O_2H_4)(OH)]Br_2$, das vollständige Analogon des basischen Bromids der Ammoniakreihe: $[(H_3N)_4Cr(OH_2)(OH)]Br_2$. Es zeigt in wäßriger Lösung keine alkalische Reaktion; gibt man zu der Lösung

[1]) Daß in den in Betracht kommenden Verbindungen nicht etwa die Äthylendiaminmoleküle weniger als zwei Koordinationsstellen einnehmen und so anormale Zusammensetzungen bedingen, geht daraus hervor, daß die äthylendiaminhaltigen Chromsalze, so lange sie keine intraradikalen Wassermoleküle besitzen, stets normal zusammengesetzt sind.

[2]) Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie, S. 136, Werner und Gubser, diese Berichte 39, 1823 [1906].

Bromwasserstoffsäure, so schlägt die Farbe sofort von rot nach orange um, und man erhält das Ausgangsprodukt, das Dibisaquobromid, zurück. Wir haben also völlig reversible Beziehungen zwischen dem normalen und dem basischen Bromid:

$$\left[en_2\,Cr{}^{O_2H_4}_{O_2H_4}\right]Br_3 \rightleftharpoons \left[en_2\,Cr{}^{OH}_{O_2H_4}\right]Br_2.$$

Vor allem konstatieren wir auch hier wieder eine additive Salzbildung; das »Substitutionsprodukt« $\left[en_2\,Cr{}^{Br}_{O_2H_4}\right]Br_2$ bildet sich erst sekundär aus dem primär entstandenen Anlagerungsprodukt $[en_2\,Cr(O_2H_4)_2]Br_3$, wenn man seine wäßrige, mit Bromwasserstoffsäure angesäuerte Lösung einige Zeit stehen läßt.

Verreibt man das basische Bromid mit konzentrierter Salzsäure, so entsteht das dem Dibisaquobromid völlig entsprechende, orangefarbene Chlorid $[en_2\,Cr(O_2H_4)_2]Cl_3$; dieses Chlorid läßt sich durch Einwirkung von Pyridin wiederum in ein basisches Salz der Formel $[en_2\,Cr(O_2H_4)(OH)]Cl_2$ überführen; die Eigenschaften des letzteren stimmen völlig mit denen des basischen Bromids überein. Mit diesen basischen Salzen kann man normale doppelte Umsetzungen ausführen; so geht das basische Bromid durch Behandeln mit Jodkalium in das Jodid, $[en_2\,Cr(O_2H_4)(OH)]J_2$, über, mit Kaliumplatinchlorid in das Chloroplatinat, $[en_2\,Cr(O_2H_4)(OH)]PtCl_6$. Die Hydroxosalze verhalten sich demnach in dieser Beziehung völlig wie Acidosalze; die Hydroxylgruppe übernimmt die Rolle des Halogenatoms. Auf weitere Einzelheiten der Chemie der Bisaquochromsalze soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

Betont sei nur noch, daß ganz entsprechend der Übergangsreihe zwischen den Hexamminsalzen $[Cr(NH_3)_6]X_3$ und den violetten Hexahydraten (den Hexaquosalzen) $[Cr(OH_2)_6]X_3$, eine Verbindungsreihe zu existieren scheint, die von den Triäthylendiaminkörpern zu den Dodekahydraten führt, wie folgendes Schema erkennen läßt:

$[Cr\,en_3]X_3$	$[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]X_3$	$[Cr\,en(O_2H_4)_4]X_3$	$[Cr(O_2H_4)_6]X_3$.
gelb	orange	(rot?)	violett

Die Tetrabisaquomonoäthylendiaminsalze sind noch unbekannt; als Repräsentanten der Hexabisaquoreihe sind nach der Wernerschen Auffassung die Alaune zu betrachten, welche also so mit den Chromiaken systematisch verknüpft werden.

Im folgenden soll von dem vorliegenden experimentellen Material nur derjenige Teil veröffentlicht werden, der sich auf die Bromide bezieht. In einer demnächst erscheinenden Publikation werde ich eingehend auf die Stereochemie der einzelnen Verbindungen eingehen.

Es sei hier schon vorweg genommen, daß die behandelten Körper sämtlich der *cis*-Reihe angehören.

Ein Teil der experimentellen Angaben ist den Dissertationen der HHrn. Trieschmann und Stern entnommen; außerdem hat sich an der Untersuchung mein Assistent Hr. Dr. Prade beteiligt, dem ich für seine Unterstützung meinen besten Dank ausspreche.

Experimentelles.

1. Bromo-bisaquo-diäthylendiamin-chrombromid, $[Cr\,en_2(O_2H_4)Br]Br_2$[1]).

10 g Dihydroxodiaquodipyridinchromchlorid werden auf dem Wasserbad mit ca. 18 g 10-prozentigem Äthylendiamin in einer Porzellanschale zur starken Sirupdicke eingedampft. Dann gibt man, so lange die Masse noch warm ist, etwa 25 ccm konzentrierter Bromwasserstoffsäure hinzu und läßt das Ganze etwa 3—4 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die in dieser Zeit abgeschiedenen Bromobisaquobromid-Krystalle werden abgesaugt (die Mutterlauge gibt bei noch längerem Stehen nur noch wenig Ausbeute) und zur Befreiung von beigemengtem bromwasserstoffsaurem Äthylendiamin mit wenig Wasser gewaschen. Das so erhaltene Rohprodukt ist zur Weiterverarbeitung rein genug; zur Darstellung eines analysenreinen Salzes wird dasselbe in wenig Wasser in der Wärme gelöst, die Lösung erkalten gelassen und mit etwa dem gleichen Volumen konzentrierter Bromwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1.49) versetzt; im Verlauf eines Tages scheidet sich dann das Brombisaquobromid in schönen, violettroten, glänzenden Krystallen verschiedener Form, in Blättchen oder mehr kompakten Krystallen ab. Das Salz wird mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Beim Verreiben geben die Krystalle ein violettstichig-bordeauxrotes Pulver. Das Salz ist in Wasser gut mit roter Farbe löslich; läßt man die Lösung einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so ändert sich die Farbe nach orange hin; diese Farbenänderung erfolgt außerordentlich schnell, wenn man die Lösung schwach erwärmt, sie beruht auf dem Übergang des Bromobisaquochromions in das Dibisaquochromion. Setzt man zur orange gewordenen Lösung Bromwasserstoffsäure hinzu, so bildet sich das Brombisaquochromion allmählich wieder zurück, welches sich dann, bei genügender Konzentration der Lösung, in Form des Bromids ausscheidet.

---

[1]) Dieses Salz ist von mir seiner Zeit (diese Berichte **37**, 4275 [1904]) irrtümlicherweise als Monoaquobromid beschrieben worden; wahrscheinlich war das damals dargestellte Salz nicht ganz rein.

Um festzustellen, wieviel Bromatome in dem violettroten Bromid nichtionogenen Charakter haben, habe ich eine Substanzprobe in 10-prozentiger Salpetersäure bei 0° gelöst, eine kalte Silbernitrat-Lösung zugegeben, schnell umgerührt und den Niederschlag, sobald er sich zusammengeballt hatte, filtriert. Das zunächst klare Filtrat der primären Fällung setzte allmählich wieder Bromsilber ab; durch Erhitzen auf dem Wasserbad wurde die Abscheidung vollendet. Es wurden so aus 0.1688 g Sbst. 0.0647 g sekundäre Bromsilberfällung, entsprechend 16.31 % Brom, erhalten. Unter der Annahme, daß ein Bromatom festgebunden ist, berechnen sich 17.85 % Brom; berücksichtigt man nun, daß nach obigem das Bromobisaquochromion unter Ionisation des intraradikalen Bromatoms sich leicht in das Dibisaquochromion umwandelt, so erscheint diese Übereinstimmung befriedigend.

Eine konzentrierte, frisch bereitete, wäßrige Lösung des Bromids zeigt folgende Reaktionen: Rauchende Bromwasserstoffsäure fällt unverändertes Bromid aus. Versetzt man sie mit festem Jodkalium, so beginnt bald, namentlich beim Reiben, die Ausscheidung eines glänzenden, krystallinischen, roten Pulvers, welches in Wasser spielend mit roter Farbe löslich ist und sich in Farbe und Löslichkeit durchaus von dem Jodid der violetten Dibromoreihe unterscheidet; konzentrierte Jodwasserstoffsäure gibt einen ähnlichen Niederschlag; in diesen Fällungen liegt wohl das Jodid der Bromobisaquoreihe vor, zumal eine konzentrierte, wäßrige Lösung des Dibisaquobromids mit Jodkalium keine Reaktion gibt. Kalium-hexarhodanatochromiat erzeugt eine reichliche Ausscheidung von violettroten Nädelchen (siehe weiter unten). Keine Niederschläge werden mit konzentrierter Schwefelsäure, Kaliumchromat und Kaliumbichromat erhalten. Erwärmt man die Lösung des Bromobromids mit Rhodankalium, so scheidet sich in guter Ausbeute das orangefarbene *cis*-Dirhodanatorhodanid $[Cren_2(SCN)_2]SCN$ ab; erwärmt man sie mit Ammoniumoxalat, so erhält man das rote Doppelsalz $[Cren_2C_2O_4][Cren(C_2O_4)_2]$. Dampft man die Lösung auf dem Wasserbad mit Bromwasserstoffsäure und Quecksilberbromid ein, so entstehen in Wasser unlösliche, grüne Blättchen; ein ganz ähnlicher grüner Körper bildet sich bei entsprechender Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und Quecksilberjodid. Beim Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure löst sich das Bromid zunächst auf; reibt man dann mit einem Glasstab, so scheidet sich ein orangeroter Niederschlag aus, welcher wohl das Nitrat der Reihe darstellt; es gelang aber nicht, das Salz analysenrein zu erhalten.

Analyse (der lufttrocknen Substanz; über Phosphorsäureanhydrid findet keine Gewichtsabnahme statt).

0.1104 g Sbst.: 0.0192 g Cr_2O_3. — 0.1226 g Sbst.: 0.0214 g Cr_2O_3. — 0.1058 g Sbst.: 0.1335 g AgBr. — 0.1097 g Sbst.: 0.1375 g AgBr. — 0.0895 g

Sbst.: 10.2 ccm N (20°, 720 mm). — 0.1146 g Sbst.: 13.4 ccm N (22°, 722 mm). — 0.1994 g Sbst. gaben bei 120° 0.148 g H_2O ab; 0.1846 g des Rückstandes gaben 0.2531 g AgBr.

$[Cr en_2(O_2H_4)Br]Br_2$.

	Cr	Br	N	H_2O
Ber.	11.63,	53.56,	12.50,	8.04.
Gef.	11.91, 11.95,	53.70, 53.34,	12.53, 12.62,	7.42.

$[Cr en_2 Br_2]Br$ (Erhitzungsrückstand). Ber. Br 58.23. Gef. Br 58.35.

2. Bromo-bisaquo-diäthylendiaminchrom-Hexarhodanato-chromiat, $[Cr en_2(O_2H_4)Br]_3[Cr(SCN)_6]_2 + 2 H_2O$.

Zur Darstellung dieses Salzes gibt man zu einer bei gewöhnlicher Temperatur hergestellten, frischen, wäßrigen Lösung von Bromobisaquobromid eine solche von Kaliumchromrhodanid. Zweckmäßig nimmt man von beiden Salzen etwa gleiche Gewichtsmengen; ob man die Lösungen mit Essigsäure ansäuert oder nicht, ist ohne Einfluß auf das Resultat. Es krystallisieren bald in reichlicher Menge violettrote, glänzende, durchsichtige Nadeln aus, die mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Die Krystalle müssen vor Licht geschützt aufbewahrt werden, da das Licht schnell zersetzend einwirkt. Das Salz ist unlöslich in Wasser und Äther, dagegen mit dunkelvioletter Farbe spielend löslich in Alkohol.

Analyse. Die lufttrockne Substanz verliert über Phosphorsäureanhydrid allmählich Wasser; gleichzeitig tritt langsam Zersetzung ein. Die Analysen beziehen sich sämtlich auf die lufttrockne Substanz; die Doppelanalysen rühren von Substanzen verschiedener Darstellung her. Der zu niedrige Bromgehalt ist eine Folge der leichten Ionisation des intraradikalen Bromatoms im Bromobisaquobromid.

a) Substanz hergestellt bei Gegenwart von Essigsäure.

0.1102 g Sbst.: 0.0252 g Cr_2O_3. — 0.1128 g Sbst.: 0.0250 g Cr_2O_3. — 0.1126 g Sbst.: 0.0306 g AgBr. — 0.1234 g Sbst.: 0.0352 g AgBr. — 0.1126 g Sbst.: 0.1902 g $BaSO_4$. — 0.1234 g Sbst.: 0.2054 g $BaSO_4$.

	Cr	S	Br
Ber.	15.29,	22.59,	14.12.
Gef.	15.66, 15.18,	23.19, 22.85,	11.56, 12.14.

b) Substanz hergestellt ohne Zusatz von Essigsäure.

0.1069 g Sbst.: 0.0236 g Cr_2O_3. — 0.1226 g Sbst.: 0.0324 g AgBr. — 0.1226 g Sbst.: 0.2052 g $BaSO_4$.

	Cr	S	Br
Ber.	15.29,	22.59,	14.12.
Gef.	15.12,	22.98,	11.25.

3. Hydroxo-bisaquo-diäthylendiamin-chrombromid, $[Cr en_2(O_2H_4)OH]Br_2$.

Die zweckmäßigste Darstellungsweise dieses Salzes ist die folgende: Man gibt zu 1 g Bromobisaquobromid 1.5 ccm Wasser und dann 0.8 ccm Pyridin.

Schon nach wenigen Minuten, nachdem ein großer Teil des Bromobisaquobromids in Lösung gegangen ist, beginnt die Abscheidung des basischen Bromids. Nach etwa $1^1/_2$ Stunden filtriert man die entstandenen roten Krystalle ab und wäscht sie mit etwas Wasser. Die Ausbeute beträgt ca. 0.5 g. Gewöhnlich ist das basische Bromid mit einer geringen Menge eines krystallinischen blauvioletten Pulvers verunreinigt; man trennt es von demselben durch Schlämmen mit Alkohol. Läßt man das basische Bromid länger als $1^1/_2$ Stunden mit der Mutterlauge in Berührung, so tritt eine derartig starke Vermehrung der blauvioletten Beimengung ein, daß eine Reinigung durch Schlämmen nur noch mit großen Verlusten durchzuführen ist.

Das basische Bromid läßt sich auch aus dem Bromobisaquobromid so darstellen, daß man mehr Wasser nimmt, als oben angegeben ist und dann zur Abscheidung des Salzes außer Pyridin noch Alkohol oder Bromkalium hinzufügt; ferner entsteht es noch aus dem Dibisaquobromid durch Einwirkung von Pyridin.

Das basische Bromid stellt bordeauxrote, kompakte Krystalle dar, die in Wasser mit tiefroter Farbe gut löslich sind, sich dagegen in Alkohol und Äther nicht lösen. Die wäßrige Lösung zeigt keine alkalische Reaktion und gibt mit $AgNO_3$ reines AgBr, dem kein Ag_2O beigemengt ist. Die rote Farbe der wäßrigen Lösung schlägt auf Zusatz von Mineralsäuren sofort unter Bildung von Dibisaquosalzen in gelborange um; ebenso bildet sich aus festem basischem Bromid durch Behandeln mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure sofort Dibisaquobromid und zwar als orangefarbenes Pulver. Wird das basische Bromid mit soviel konzentriertem Ammoniak verrieben, daß eine klare, violette Lösung entsteht, und wird dann die Lösung ruhig verdunsten gelassen, so bleibt eine dickflüssige Masse zurück, aus der sich beim Verreiben mit etwas Wasser ein blauviolettes Pulver abscheidet. Dasselbe löst sich in viel Wasser mit violetter Farbe; setzt man zur violetten, wäßrigen Lösung Jodkalium, so fällt ein blauviolettes Pulver aus, welches sich umfällen läßt.

Die konzentrierte wäßrige Lösung des basischen Bromids zeigt folgende Fällungsreaktionen: Mit Jodkalium gibt sie in reichlicher Menge einen schön roten, krystallinischen Niederschlag, der das Jodid der basischen Reihe darstellt; eine ähnliche Fällung entsteht mit Bromkalium; festes Natriumdithionat gibt in fast quantitativer Ausbeute kleine, rote, in Wasser sehr schwer mit rosaroter Farbe lösliche Nädelchen; mit Kaliumchromrhodanid bildet sich ein quantitativer violetter, mit Natriumchloroplatinat ein gelber Niederschlag. Keine Fällungen werden erhalten mit Chlornatrium, Rhodankalium, Ammoniumsulfat, Kaliumchromat und blauem Kaliumchromoxalat.

Analysen. Die Substanz verlor über Phosphorpentoxyd kein Wasser.

a) Substanz, hergestellt unter Zusatz von Alkohol.

0.1629 g Sbst.: 0.0326 g Cr_2O_3. — 0.0783 g Sbst.: 0.0778 g AgBr. — 0.1131 g Sbst.: 0.0225 g Cr_2O_3. — 0.1062 g Sbst.: 0.1049 g AgBr. — 0.0825 g Sbst.: 11.2 ccm N (22°, 729 mm).

Ber. Cr 13.53, Br 41.55, N 14.54.
Gef. » 13.70, 13.61, » 42.25, 41.99, » 14.66.

b) Substanz, hergestellt unter Zusatz von Bromkalium.

0.1350 g Sbst.: 0.1331 g AgBr.

Ber. Br 41.55. Gef. Br 41.95.

c) Substanz, dargestellt aus Dibisaquobromid.

0.1056 g Sbst.: 0.0205 g Cr_2O_3. — 0.1374 g Sbst.: 0.1347 g AgBr.

Ber. Cr 13.53, Br 41.55.
Gef. » 13.54, » 41.72.

4. Dibisaquo-diäthylendiamin-chrombromid, $[Cr\,en_2\,(O_2H_4)_2]Br_3$.

Man überschichtet das basische Bromid der Reihe mit soviel konzentrierter Bromwasserstoffsäure, daß eine gelborange Lösung entsteht; schon nach wenigen Sekunden beginnt die Ausscheidung gelbroter, kleiner Krystalle, die, nach Beendigung der Krystallisation, abgepreßt und an der Luft getrocknet werden. Zur Reinigung löst man das Rohprodukt in möglichst wenig Wasser, filtriert die Lösung, kühlt sie mit Eis ab und versetzt sie dann mit gut gekühlter, rauchender Bromwasserstoffsäure. Das auskrystallisierte Bromid wird über Natronkalk getrocknet.

Das Dibisaquobromid bildet leuchtend orangerote, durchsichtige Täfelchen, die beim Behandeln mit Alkohol nicht matt werden und beim Verreiben ein orangerotes bis ziegelrotes Pulver geben. Das Salz ist in Wasser spielend mit gelboranger Farbe löslich; die wäßrige Lösung reagiert stark sauer. Löst man das Bromid bei 0° in 10-proz. Salpetersäure und versetzt die frisch bereitete Lösung möglichst schnell mit einer kalten Silbernitratlösung, so wird auch unter diesen Bedingungen momentan sämtliches Brom als Bromsilber ausgefällt; hierbei tritt keine Änderung der Lösungsfarbe ein.

Gibt man zu einer konzentrierten wäßrigen Lösung des Bromids konzentrierte Bromwasserstoffsäure, so scheidet sich bald unverändertes Salz aus; läßt man nunmehr das Ganze etwa 1 Woche lang bedeckt stehen, so verschwindet allmählich das orangefarbene Dibisaquobromid zugunsten der violettroten Blättchen des Bromobisaquobromids. Die Umwandlung des Dibisaquobromids in das violette Dibromobromid erreicht man dadurch, daß man entweder das trockne

Salz auf 100—120° erhitzt, oder aber die wäßrige Lösung des Salzes nach Zusatz von Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade eindampft.

Von den Reaktionen der konzentrierten wäßrigen Lösung des Bromids seien noch folgende erwähnt: Versetzt man sie mit Pyridin, so schlägt zunächst die Farbe nach violett um, und es beginnt dann bald, namentlich beim Reiben, die Ausscheidung des basischen Bromids der Reihe. Festes Rhodankalium erzeugt primär keine Fällung; nach 5—10 Minuten ist das Ganze zu einem Krystallbrei von *cis*-Dirhodanato-diäthylendiaminchromrhodanid erstarrt. Bei Zusatz von festem Kaliumoxalat scheiden sich bald, speziell beim Reiben, kleine, glänzende, orangefarbene Blättchen ab, die in Wasser spielend mit oranger Farbe löslich sind und wohl das Oxalat der Reihe darstellen. Gibt man zu der konzentrierten Lösung des Bromids statt der festen Oxalatkrystalle eine konzentrierte wäßrige Lösung derselben, so tritt keine Fällung ein; erst bei längerem Stehen krystallisiert ein Gemenge von orangefarbenem Oxalodiäthylendiaminchromsalz und dem bordeauxroten Doppelsalz, $[Cr\,en_2\,C_2O_4][Cr\,en\,(C_2O_4)_2]$, aus. Charakteristische Fällungen gibt die Dibisaquobromidlösung mit blauem Kaliumchromioxalat (violettbraun, glänzende Blättchen), Kaliumkobaltioxalat (grünen Niederschlag), Kaliumchromirhodanid (erdbeerenfarbenes rotes Pulver). Bromkalium, Jodkalium, Kaliumchromicyanid, Kaliumkobalticyanid, Natriumplatinchlorid geben keine Niederschläge.

Über Phosphorpentoxyd findet keine Gewichtsabnahme statt.

0.1135 g Sbst.: 0.0175 g Cr_2O_3. — 0.1115 g Sbst.: 0.1276 g AgBr. — — 0.2194 g Sbst. verloren bei 120—130°: 0.0304 g H_2O. — 0.1057 g Sbst.: 0.0162 g Cr_2O_3. — 0.1497 g Sbst.: 0.0233 g Cr_2O_3. — 0.1007 g Sbst.: 0.1160 g AgBr. — 0.1104 g Sbst.: 0.1283 g AgBr. — 0.1021 g Sbst.: 11.3 ccm N (25°, 725 mm). — 0.1606 g Sbst.: 17.2 ccm N (21°, 723 mm).

Ber.	Cr 10.76,	Br 49.58,	N 11.60,	H_2O 14.9.
Gef.	» 10.56, 10.49, 10.66,	» 48.70, 49.20, 49.45,	» 12.09, 11.83,	» 13.9.

5. Dibromo-diäthylendiamin-chrombromid, $[Cr\,en_2\,Br_2]Br$.

Zur Darstellung des violetten Dibromobromids verfährt man am besten so, daß man reines Bromobisaquobromid in nicht zu viel warmem Wasser löst, dann einige Tropfen Bromwasserstoffsäure zugibt und das Ganze auf dem Wasserbade zur Trockne eindampft[1]). Gibt man zu dem trocknen Rückstand, der im wesentlichen aus dem wasserfreien Dibromobromid besteht, etwas Wasser, so verwandelt er sich in ein violettes, feinkrystallinisches Pulver des Monohydrats des Dibromobromids. Das wasserfreie Dibromobromid entsteht auch als violettes Pulver durch Erhitzen von Bromobisaquobromid oder Dibisaquobromid auf 100—120°.

[1]) Diese Reaktion ist in kleinen Portionen durchzuführen.

Das Dibromobromid löst sich in viel Wasser mit violetter Farbe; es ist, in Form des Monohydrats, das schwerst lösliche der in dieser Abhandlung beschriebenen Bromide; es ist unlöslich in Alkohol und Äther. Läßt man die violette, wäßrige Lösung mehrere Stunden stehen, oder erhitzt man sie, so geht die Farbe, indem sich unter Ionisation der intraradikalen Bromatome Dibisaquobromid bildet, in orangegelb über. Wird eine Aufschlämmung des Dibromobromids in wenig Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich eine orangefarbene Lösung gebildet hat, und wird dann das gleiche Volumen konzentrierter Bromwasserstoffsäure zugegeben, so krystallisiert allmählich das rote Bromobisaquobromid aus; durch Zusatz von Pyridin zur orangefarbenen Lösung entsteht eine Fällung des Hydroxobisaquobromids.

Setzt man zur konzentrierten, frisch bereiteten, wäßrigen Lösung des Dibromobromids (von violetter Farbe!) Jodkalium, so fällt das Jodid der Dibromoreihe in violetten, glänzenden Blättchen aus; Natriumdithionat gibt unter den gleichen Bedingungen, schöne, blaustichig violette, glänzende Nadeln, die das Dithionat der Reihe darstellen; dieses Salz krystallisiert wasserfrei. Eine weitere Fällung, und zwar in Form kleiner, glänzender, violetter Blättchen, wird, namentlich beim Reiben, mit Salpetersäure erhalten. Verreibt man das feste Bromid mit konzentrierter Salpetersäure, so löst es sich zunächst auf; allmählich scheidet sich dann ein violettes Pulver aus, in dem wohl das Nitrat der Reihe vorliegt; jedoch konnte es nicht analysenrein erhalten werden.

Analysen:

a) des durch Erhitzen von Bromobisaquo- und Dibisaquobromid gewonnenen wasserfreien Produktes.

*0.0868 g Sbst.: 0.0160 g Cr_2O_3. — *0.1281 g Sbst.: 0.1749 g AgBr. — 0.0648 g Sbst.: 0.0124 g Cr_2O_3. — 0.1214 g Sbst.: 0.1661 g AgBr. — 0.0831 g Sbst.: 0.0158 g Cr_2O_3. — 0.1281 g Sbst.: 16.1 ccm N (15°, 728 mm).

(Die mit einem Stern versehenen Analysen beziehen sich auf eine Substanzprobe, gewonnen aus Dibisaquobromid; die übrigen Analysen sind mit Proben ausgeführt, die durch Erhitzen von Bromobisaquobromid erhalten wurden.)

Ber.	Cr 12.64,	Br 58.24,	N 13.60.
Gef.	» 12.67, 13.10, 13.00,	» 58.10, 58.22,	» 14.09.

b) des aus der wäßrigen Lösung des Bromobisaquobromids gewonnenen Monohydrats des violetten Dibromobromids.

0.1334 g Sbst. gaben bei 110—120° 0.0050 g H_2O ab. — 0.2317 g Sbst. verloren bei 100° 0.0108 g H_2O. — 0.1749 Sbst. verloren bei 100° 0.0072 g H_2O.

Ber. H_2O 4.19. Gef. H_2O 3.75, 4.66, 4.16.

Über P_2O_5 verliert das Monohydrat nur Spuren von Wasser.

c) des wasserfreien Bromids, gewonnen durch Erhitzen des Monohydrats.

0.1282 g Sbst.: 0.1746 g AgBr. — 0.1298 g Sbst.: 0.1770 g AgBr. — 0.1012 g Sbst.: 0.0192 g Cr_2O_3. — 0.1135 g Sbst.: 14.2 ccm N (24°, 730 mm).

Ber. Cr 12.64, Br 58.24, N 13.60.
Gef. » 12.99, » 57.96, 58.23, » 13.81.

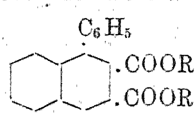
Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, im August 1907.

---

549. P. Pfeiffer und W. Möller: Zur Polymerisation des Phenyl-propiolsäureesters.

(Eingegangen am 15. August 1907.)

Im folgenden soll über eine Beobachtung berichtet werden, die gelegentlich einer stereochemischen Untersuchung über Äthylenkörper gemacht wurde. Erhitzt man den Phenyl-propiolsäureester, C_6H_5.C C.COOR, in einem Einschmelzrohr auf etwa 200°, so wird er allmählich dickflüssig und erstarrt dann nach dem Ausgießen in eine Schale zu einer krystallinischen Masse, die beim Umkrystallisieren aus Ligroin schöne, kleine, farblose Tafeln vom Schmp. 127—128° gibt. Wie nun aus den Ergebnissen der Analyse, der Molekulargewichtsbestimmung und der näheren Untersuchung des Erhitzungsproduktes hervorgeht, liegt hier ein Polymerisationsprodukt des Phenyl-propiolsäureesters vor; je zwei Moleküle des Esters sind zu einem neuen Molekül zusammengetreten und zwar so, daß ein Phenyl-naphthalin-dicarbonsäureester der Formel



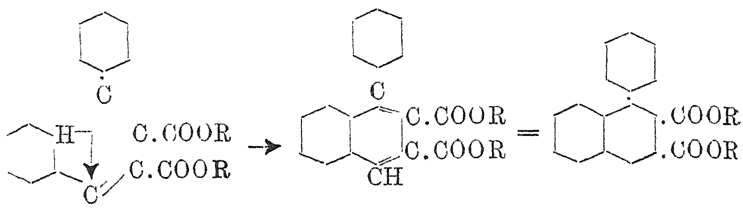
entstanden ist.

Das Anhydrid der zugehörigen Dicarbonsäure ist zuerst von Michael[1]) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylpropiolsäure und kurz darauf von Lanser[2]) durch Behandeln dieser Säure mit Phosphoroxychlorid erhalten worden. Während aber von Lanser die betreffende Dicarbonsäure als Diphenylcyclobutadiendicarbonsäure aufgefaßt wurde, zeigte Michael, daß hier eine Phenylnaphthalindicarbonsäure vorliegt, — eine Ansicht, die durch eine ein-

[1]) Michael und Bucher, Americ. Chem. Journ. **20**, 93 [1898].

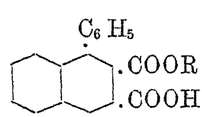
[2]) Diese Berichte **32**, 2481 [1899]; s. auch Manthey, diese Berichte **33**, 3081 [1900]; Lanser und Halvorsen, diese Berichte **35**, 1407 [1902].

gehende Untersuchung von Stobbe[1]) ihre Bestätigung erhalten hat. Mit dem zuerst von Lanser dargestellten Ester der Michael-Lanserschen Dicarbonsäure ist nun unser Erhitzungsprodukt des Phenylpropiolsäureesters identisch, so daß wir den Polymerisationsvorgang, der unter Wanderung eines Wasserstoffatoms erfolgt, folgendermaßen formulieren müssen:



Man sieht also, daß sich aromatische Acetylenkörper beim Erhitzen, ohne daß dazu ein Katalysator notwendig wäre, zu Naphthalinverbindungen polymerisieren können, eine Reaktion, die der allbekannten Bildung von Benzolverbindungen aus Acetylenkörpern an die Seite zu stellen ist. Vielleicht, daß derartige Reaktionen auch bei der Entstehung von Naphthalinderivaten bei der Teerdestillation in Betracht kommen.

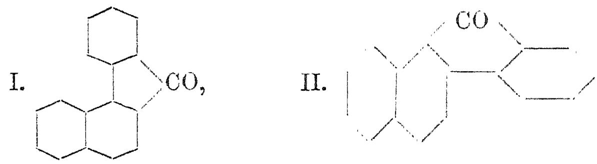
Über die näheren Eigenschaften des Phenylnaphthalindicarbonsäureesters sei noch folgendes mitgeteilt. Es gelingt unter normalen Bedingungen nicht, mit wäßrigem oder alkoholischem Kali beide Carboxäthylgruppen des Esters zu verseifen; man erhält immer eine schon von Lanser beschriebene Estersäure vom Schmp. 202—203°. Diese Tatsache findet in der V. Meyerschen Verseifungsregel ihre Erklärung, indem ja die neben der Phenylgruppe befindliche Carboxäthylgruppe sterisch geschützt ist; der Estersäure wird demnach die Konstitutionsformel



zukommen. Von dieser Säure, die nach unserer Beobachtung mit 4 Molekülen Wasser krystallisiert, wurden zur Charakterisierung ein Pyridinium-, ein Natrium- und ein Calciumsalz dargestellt; alle drei Salze sind gut krystallisiert. Als das Calciumsalz im Gemenge mit Calciumhydroxyd trocken destilliert wurde, entstand ein Destillat, aus dem sich ein noch nicht näher untersuchter, in braungelben, glänzenden, goldgelb durchscheinenden Nadeln krystallisierter Körper vom

[1]) Diese Berichte 40, 3372 [1907].

Schmp. 157° isolieren ließ. In ihm liegt wahrscheinlich das von Stobbe[1]) als »Allochrysoketon« bezeichnete Keton der Formel I vor;



Stobbe hat vor kurzem ein Carboxylderiat desselben beschrieben. Das Bambergersche[2]) Chrysoketon (II) schmilzt bei 132.5° (goldgelbe Nadeln).

Experimentelles.

1. Polymerisation des Phenyl-propiolsäureesters. — 6 g Phenylpropiolsäureäthylester werden in einem Bombenrohr allmählich bis auf 210° erwärmt und dann etwa 10—12 Stunden lang dieser Temperatur ausgesetzt. Nach dem Erkalten gießt man den sirupartig gewordenen, häufig mit Krystallen durchsetzten, mehr oder weniger braun gefärbten Röhreninhalt in eine Krystallisierschale. Die ganze Masse erstarrt dann bald, namentlich beim Umrühren, zu einem Krystallbrei, der auf einer Tonplatte abgepreßt wird. Die Ausbeute an festem Produkt beträgt etwa 2.5 g. Nach dem Umkrystallisieren aus hochsiedendem Ligroin erhält man kleine, farblose Tafeln vom Schmp. 127—128°.

0.1344 g Sbst.: 0.3746 g CO_2, 0.0735 g H_2O. — 0.1596 g Sbst.: 0.4464 g CO_2, 0.0860 g H_2O.

$C_{22}H_{20}O_4$. Ber. C 76.08, H 5.76.
Gef. » 76.02, 76.00, » 6.11, 6.02,

Molekulargewichtsbestimmung:

0.1012 g Sbst., gelöst in 19.31 g Benzol, gaben eine Gefrierpunktsdepression von 0.080°. — 0.1004 g Sbst., gelöst in 18.81 g Benzol, gaben eine Gefrierpunktsdepression von 0.080°. — 0.1524 g Sbst., gelöst in 17.80 g Benzol, gaben eine Gefrierpunktsdepression von 0.120°.

$C_{22}H_{20}O_4$. Ber. Mol.-Gew. 348.
Gef. » 327.4, 333.5, 356.6. Mittelwert **339.**

2. Verseifung des Polymerisationsproduktes. — Am zweckmäßigsten verfährt man bei der Verseifung folgendermaßen: Man trägt den Ester portionenweise in eine 55—60° warme, konzentrierte, alkoholische Kalilösung ein. Es entsteht eine bräunliche Lösung, welche man unter

[1]) Diese Berichte **40**, 3383 [1907].

[2]) Bamberger und Kranzfeld, diese Berichte **18**, 1933 [1885]; Bamberger und Burgdorf, diese Berichte **23**, 2439 [1890].

stetem Umrühren langsam in angesäuertes Wasser gießt. Den abgeschiedenen, großflockigen Niederschlag filtriert man ab und trocknet ihn auf einer Tonplatte. Die Verseifung verläuft so quantitativ; man erhält bei vorsichtigem Arbeiten die angewandte Menge Ester als Verseifungsprodukt zurück. Das Rohprodukt wird aus gewöhnlichem Chloroform umkrystallisiert; es entstehen kleine, farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 202—203°, welche in Wasser fast unlöslich sind, sich aber in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut lösen. Ebenso lösen sie sich leicht unter Kohlensäureentwicklung in einer wäßrigen Sodalösung; beim Ansäuern gewinnt man die Estersäure zurück.

Dasselbe Produkt wird erhalten, wenn man die Verseifung unter anderen Bedingungen, z. B. mit kaltem, alkoholischem Kali oder etwa mit heißem, wäßrigem Kali durchführt. Die Bildung der Dicarbonsäure statt der Estersäure wurde nie beobachtet.

Gemäß den Ergebnissen der Analyse krystallisiert die Verseifungssäure mit ca. 4 Molekülen Wasser; beim Erhitzen wird der Wassergehalt völlig abgegeben.

Analyse:

a) der wasserhaltigen Säure.

0.1727 g der lufttrocknen Sbst. gaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 0.0337 g. — 0.1504 g der lufttrocknen Sbst. gaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 0.0269 g (ein Geruch nach Chloroform trat beim Erhitzen nicht auf). — 0.1551 g der lufttrocknen Sbst. gaben 0.3495 g CO_2, 0.0805 g H_2O. — 0.1425 g der lufttrocknen Sbst. gaben 0.3212 g CO_2, 0.0747 g H_2O.

$C_{20}H_{16}O_4 + 4H_2O$. Ber. C 61.22, H 6.12, H_2O 18.36,
Gef. » 61.45, 61.46, » 5.80, 5.86, » 19.51, 17.88.

b) der getrockneten Säure.

0.1343 g Sbst.: 0.3706 g CO_2, 0.0629 g H_2O. — 0.1239 g Sbst.: 0.3427 g CO_2, 0.0588 g H_2O.

$C_{20}H_{16}O_4$. Ber. C 75.00, H 5.00.
Gef. » 75.26, 75.43, » 5.24, 5.31.

3. Natriumsalz der Estersäure. Man gibt zu einer wäßrigen Lösung von Soda einen Überschuß an Estersäure; unter Kohlensäure-Entwicklung löst sich die Säure allmählich auf. Nach einiger Zeit wird von den ungelöst gebliebenen Krystallen abfiltriert und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das Natriumsalz krystallisiert dann in kleinen, silberglänzenden, dünnen Blättchen aus, welche auf einer Tonplatte an der Luft getrocknet werden. Die Krystalle verlieren an der Luft, wohl unter Wasserabgabe, allmählich ihren Glanz; sie wurden daher, sobald sie lufttrocken waren, analysiert. Das Natriumsalz krystallisiert mit ca. 6 Molekülen Wasser.

a) Wasser-Bestimmung.

0.3264 g lufttrockne Sbst. gaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 0.0823 g. — 0.1608 g lufttrockne Sbst. gaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 0.0382 g.

$C_{20}H_{15}O_4Na + 6H_2O$. Ber. H_2O 24.00. Gef. H_2O 25.21, 23.75.

b) Analyse des wasserfreien Salzes.

0.1277 g Sbst.: 0.3274 g CO_2, 0.0509 g H_2O. — 0.1124 g Sbst.: 0.2879 g CO_2, 0.0477 g H_2O. — 0.1192 g Sbst.: 0.0232 g Na_2SO_4.

(Bei den Verbrennungsanalysen wurde die Sbst. mit $K_2Cr_2O_7$ vermengt.)

$C_{20}H_{15}O_4Na$. Ber. C 70.17, H 4.38, Na 6.73.
Gef. » 69.92, 69.86, » 4.46, 4.74, » 6.30.

4. Pyridiniumsalz der Estersäure. Man löst die bei 100° getrocknete, wasserfreie Säure in frisch destilliertem, wasserfreiem Pyridin auf, filtriert von etwas Ungelöstem ab und läßt nun das klare Filtrat im Vakuumexsiccator eindunsten. Es scheidet sich dann allmählich das Pyridiniumsalz in glänzenden, quadratischen Tafeln vom Schmp. 150—152° ab. Das Pyridiniumsalz hat normale Zusammensetzung; beim Erhitzen verliert es seinen Pyridingehalt völlig und geht wieder in die wasserfreie Säure über.

0.2367 g Sbst. gaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 0.0475 g; eine Stickstoff-Bestimmung des Rückstandes zeigte, daß derselbe fast ganz stickstofffrei war.

$C_{20}H_{15}O_4(HN:C_5H_5)$. Ber. NC_5H_5 19.80. Gef. NC_5H_5 20.06.

5. Calciumsalz der Estersäure. Die Estersäure wird mit Calciumcarbonat und Wasser einige Zeit lang gekocht und dann das Ganze heiß filtriert. Den Rückstand kocht man noch mehrere Male mit Wasser aus und filtriert jedesmal möglichst heiß das noch ungelöst Gebliebene ab. Beim Erkalten der Filtrate krystallisiert das Calciumsalz in feinen, glänzenden, kleinen Nadeln aus. Die Mutterlaugen werden auf dem Wasserbade eingedampft, wodurch noch mehr von dem Salz gewonnen wird. Die Gesamtausbeute ist fast quantitativ. Das Calciumsalz ist wasserfrei: es findet bei 100° keine Gewichtsabnahme statt.

0.0970 g Sbst.: 0.0086 g CaO.

$(C_{20}H_{15}O_4)_2Ca$. Ber. Ca 5.92. Gef. Ca 6.33.

Abbau des Calciumsalzes.

Das Calciumsalz wurde mit 2 Teilen, vorher bei 350° getrocknetem Calciumhydroxyd innig gemischt und dann das Gemenge in einer kleinen Retorte im Luftbade einige Stunden lang auf 270—280° erhitzt. Da aber bei dieser Temperatur nur kleine Mengen eines bräunlichen Öls und einer wäßrigen Flüssigkeit übergingen, so wurde die Retorte mit einer Lehmschicht umgeben und längere Zeit auf eine Temperatur von 325° erwärmt. Es entstanden auf diese Weise größere Destillatmengen, die einen starken, naphthalinähnlichen Geruch aufwiesen. Aus der öligen Schicht des Destillats schieden sich bald kleine, rotgelbe, glänzende Kryställchen ab, die auf einer Tonplatte abgepreßt wurden. Der Rest des Öls gab beim Behandeln

mit mittelsiedendem Ligroin noch mehr von diesem Körper. Er ließ sich gut aus Methylalkohol umkrystallisieren; es entstanden so bräunlichgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 157°, die in durchfallendem Licht goldgelb aussahen. Die Ausbeute an dem Abbauprodukt war ziemlich gering, so daß auf eine Analyse vorläufig verzichtet wurde. Berücksichtigt man nun die Konstitution des Calciumsalzes, ferner die Bildungsweise und die intensive Farbe des neuen Körpers, so erscheint es höchstwahrscheinlich, daß hier ein Naphthofluorenon vorliegt.

Zürich, Chem. Universitätlaboratorium, im August 1907.

---

550. Ludwig Knorr, Heinrich Hörlein und Clemens Grimme: Über das Allopseudokodein, ein neues Isomeres des Kodeins.

XIV. Mitteilung zur Kenntnis des Morphins von Ludwig Knorr.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 10. August 1907)

Von den beiden in der Literatur aufgeführten Kodein-Isomeren Pseudokodein[1]) und Isokodein[2]), ist das Pseudokodein kürzlich von Knorr und Hörlein[3]) als strukturisomer mit Kodein erkannt worden. Es entsteht aus dem Kodein[4]) durch Wanderung des Alkoholhydroxyls von 6 nach 8 und liefert dementsprechend ein besonderes, mit Kodeinon isomeres Keton, das Pseudokodeinon[5]).

Während somit die Beziehung des wohlcharakterisierten Pseudokodeins zum Kodein klargestellt ist, herrscht bezüglich des von Schryver und Lees entdeckten Isokodeins noch völlige Unklarheit.

---

[1]) Literaturnachweise siehe diese Berichte **39**, 4409 [1906].

[2]) Schryver und Lees, Journ. Chem. Soc. **79**, 576 [1901].

[3]) Diese Berichte **40**, 2032, 3341 [1907].

[4]) Bisher erhalten aus Kodein mit Schwefelsäure, Zinkchlorid und Oxalsäure (diese Berichte **40**, 3355 [1907]), sowie durch Hydrolyse von Chloro- und Bromokodid (diese Berichte **39**, 4409 [1906]; **40**, 3342 [1907].

[5]) Diese Berichte **40**, 2032, 3341 [1907].

Knorr und Hörlein[1]) haben zwar bei der Oxydation des Isokodeins Pseudokodeinon erhalten und deshalb anfänglich das Isokodein für das Stereoisomere des Pseudokodeins gehalten, nachdem sich indessen herausgestellt hatte, daß das Isokodein (Schmp. 144°), wie es nach der Vorschrift von Schryver und Lees gewonnen wird, ein Gemenge ist[2]), das erhebliche Mengen Pseudokodein enthält[3]), haben Knorr und Hörlein die Vermutung ausgesprochen, daß das aus dem Roh-Isokodein früher erhaltene Pseudokodeinon von dieser Verunreinigung des Isokodeins herstammt.

Die Wiederholung des Oxydationsversuches mit reinem Isokodein mußte die Entscheidung bringen, ob dieses das optisch Isomere des Pseudokodeins oder Kodeins oder ein Strukturisomeres dieser Basen darstellt.

Wir sind deshalb bemüht gewesen, reines Isokodein für diesen Versuch darzustellen[4]). Dabei ist uns eine neue, ebenfalls mit Kodein isomere Base in die Hände gefallen, welche im rohen Isokodein neben diesem[5]) und Pseudokodein in relativ geringer Menge enthalten ist.

Dieses neue Kodein-Isomere wollen wir vorläufig, bis eine rationelle Nomenklatur aller dieser Basen möglich sein wird, als Allo-pseudokodein bezeichnen, um seine nahe Beziehung zum Pseudokodein zum Ausdruck zu bringen. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß diese Base dem Pseudokodein optisch isomer ist, denn sie liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung Pseudokodeinon, enthält also das Alkoholhydroxyl in 8. Die Isomerie beider Basen beruht demnach auf der räumlichen Anordnung von Wasserstoff und Hydroxyl an der Stelle 8.

Dieses Ergebnis macht es wahrscheinlich, daß andererseits Isokodein und Kodein ein optisch isomeres Paar sind. Der Oxydationsversuch mit reinem Isokodein wird darüber Aufklärung bringen.

---

[1]) Diese Berichte **40**, 2032 [1907].

[2]) Lees und Tutin, Chem. Zentralbl. **1907**, I, 352.

[3]) Knorr und Hörlein, diese Berichte **40**, 3342 [1907] Fußnote.

[4]) Diese Versuche sind noch nicht völlig abgeschlossen. Wir werden in einer bald folgenden Mitteilung darüber berichten.

[5]) Wir erhielten bei einem quantitativ durchgeführten Versuche aus dem nach Schryver und Lees dargestellten Präparate etwas mehr als 50% der theoretischen Ausbeute an γ-Methylmorphimethin, wodurch erwiesen ist, daß das Isokodein der Hauptbestandteil dieses Präparats ist. Neben dem hochschmelzenden γ-Methylmorphimethin wurden ölige Methinbasen und ein Phenanthrenkörper in 5% Ausbeute erhalten, der durch sein Pikrat vom Schmp. 147—148° charakterisiert wurde. Wir werden auf diese Substanz später zurückkommen.

Wir lassen tabellarische Übersichten der isomeren Morphine, Kodeine und Methylmorphimethine folgen, welche den Überblick[1]) über den jetzigen Stand unserer Kenntnisse auf diesem etwas komplizierten Gebiete erleichtern mögen.

Tabelle I.

			Jodmethylate	
	Schmp.	$[\alpha]_D$	Schmp.	$[\alpha]_D$
Morphin	253°	— 133°	279°	— 73°
(α)-Isomorphin (Schryver und Lees)	247°	— 167°	279°	— 95°
γ-Isomorphin (Knorr und Oppé)	278°	— 94°	295°	— 51°
β-Isomorphin + $^1/_2$ $C_2H_5.OH$ (Schryver und Lees)	182°	— 216°	250°	— 146°

Tabelle II.

			Jodmethylate	
	Schmp.	$[\alpha]_D$	Schmp.	$[\alpha]_D$
Kodein	155°	— 135°	273°	— 79°
Isokodein in reinem Zustand noch nicht bekannt Hauptbestandteil des »Roh-Isokodeins« (Base B von Lees und Tutin?)[2])	? (171°?)	? (— 155° ?)	265°	— 102°
Pseudokodein (Merck)	181°	— 94°	270°	— 52°
Allopseudokodein (Knorr, Hörlein, Grimme)	Öl	— 228°	215°	— 142°

[1]) Man beachte die in allen Reihen sich zeigenden Regelmäßigkeiten in den Unterschieden der Konstanten.

[2]) Die Kürze der vorläufigen Mitteilung von Lees und Tutin (Chem. Zentralbl. **1907**, I 352) läßt nicht mit Sicherheit erkennen, ob diese Base wirklich von Pseudokodein verschieden ist.

Tabelle III.

	Schmp.	$[\alpha]_D$	Jodmethylate Schmp.	Jodmethylate $[\alpha]_D$
α-Methylmorphimethin (Hesse, Grimaux)	119°	— 214°	245°	— 112°
β-Methylmorphimethin (Knorr)	134°	+ 438°	300°	+ 233°
γ-Methylmorphimethin (Schryver und Lees)	166°	+ 65°	265°	+ 35°
δ-Methylmorphimethin (Knorr und Hawthorne)	113°	+ 284°	283°	+ 155°
ε-Methylmorphimethin [1]) (Knorr und Hörlein) (läßt sich nicht mit alkoholischem Kali isomerisieren)	130°	— 120°	195—200°	— 112°
ζ-Methylmorphimethin (Knorr, Hörlein, Grimme) (läßt sich ebenfalls nicht isomerisieren)	Öl	— 178	ca. 180°	— 148°

Während die Abstammung der 6 Methylmorphimethine vor den 4 isomeren Kodeinen klar zutage liegt, sind die genetischen Beziehungen der 4 Kodeine zu den isomeren Morphinen noch nicht in allen Punkten sichergestellt.

Hr. stud. Oppé ist im hiesigen Institut seit längerer Zeit mit der Bearbeitung dieses Gegenstandes beschäftigt. Er konnte die von Schryver und Lees [2]) angegebene Beziehung
(α)-Isomorphin —➤ Isokodeinjodmethylat —➤ γ-Methylmorphimethin
bestätigen, und es gelang ihm [3]), unter den Produkten der Hydrolyse des Chloromorphids ein neues Morphin-Isomeres, das γ-Isomorphin (Schmp. 278°, $[\alpha]_D^{15} = -94°$; Schmp. des Jodmethylats 295°, $[\alpha]_D^{15} = -51°$) zu isolieren, das bei der Methylierung Pseudokodein lieferte. Nachgewiesen durch Schmp. 181°, $[\alpha]_D^{15} = -94°$, Überführung ins

[1]) Früher als Öl beschrieben, jetzt krystallisiert erhalten.
[2]) Journ. Chem. Soc. 79, 577 [1901].
[3]) Diese Berichte 40, 2033 Fußnote [1907].

Jodmethylat (Schmp. 270°, $[\alpha]_D^{15} = -51°$) und ε-Methylmorphimethin (Schmelzpunkt des Hydrochlorids 150°, $\alpha_D^{15} = -149°$).

Da durch Grimaux[1]) und Hesse[2]) bereits vor längerer Zeit das Kodein als Methyläther des Morphins erkannt worden ist, so bleibt nur noch nötig festzustellen, ob das Allopseudokodein dem letzten Morphinisomeren, dem β-Isomorphin zugehört. Hr. stud. Oppé ist mit der experimentellen Beantwortung dieser Frage beschäftigt[3]).

Allopseudokodein.

Die Isolierung des Allopseudokodeins aus dem Basengemenge, welches bei der Hydrolyse des Bromokodids nach dem Verfahren von Schryver und Lees erhalten wird, und welches wir als »Roh-Isokodein« bezeichnen wollen, gelang uns nach 2 Methoden.

1. Methode: Die Lösung des Roh-Isokodeins in essigsäurehaltigem Wasser oder Sprit wird mit Jodkalium versetzt. Es scheidet sich allmählich ein Gemenge der jodwasserstoffsauren Salze des Pseudokodeins und des Allopseudokodeins ab. Diese Salze lassen sich leicht durch ihre verschiedene Löslichkeit in heißem, absolutem Alkohol trennen.

Während sich das Pseudokodeinjodhydrat[4]) in ca. 180 Teilen kaltem und in ca. 45 Teilen kochendem Alkohol löst, ist das jodwasserstoffsaure Allopseudokodein auch in siedendem Alkohol nahezu unlöslich, hinterbleibt deshalb beim Auskochen des Gemenges mit Alkohol in fast reinem Zustande und kann durch einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser leicht völlig rein in Krystallen vom Zersetzungspunkt 280—285° gewonnen werden.

2. Methode: Roh-Isokodein wird durch kochendes Essigsäureanhydrid acetyliert und das isolierte ölige Gemenge der Acetylverbindungen in der doppelten Menge absoluten Alkohols aufgenommen. Es krystallisiert dann das schwer lösliche Acetyl-allopseudokodein in Nädelchen vom Schmp. 194—195° heraus.

Durch Zersetzung des Jodhydrats oder Verseifung des Acetylderivats erhielten wir das Allopseudokodein als helles, schwach blauviolett fluorescierendes Öl, das bis jetzt nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte und deshalb als jodwasserstoffsaures Salz analysiert wurde.

---

[1]) Compt. rend. **92**, 1140, 1228; **93**, 591; Ann. chim. phys. [5] **27**, 276.

[2]) Pharm. Journ. Franc. [3] **12**, 157; Ann. d. Chem. **222**, 218 [1884].

[3]) Während der Drucklegung dieser Arbeit erschien eine kurze Mitteilung von Lees (Proc. Chem. Soc. **23**, 200 [1907]) mit der Angabe, daß β-Isomorphin bei der Methylierung eine ölige Base, »β-Isokodein«, liefert. Für das Jodmethylat dieser Base fand Lees Schmp. = 215—216°, $[\alpha]_D = 145.5°$. Unser Allopseudokodein dürfte demnach mit dem »β-Isokodein« von Lees identisch und also in der Tat der Methyläther des β-Isomorphins sein.

[4]) Diese Berichte **39**, 4410 [1906]; **40**, 3342 [1907] Fußnote.

Die bis zu konstantem Gewicht getrocknete Base zeigte in absolut-alkoholischer Lösung die Drehung $[\alpha]_D^{15} = -228^0$ (c = 4.5).

Die spezifische Drehung des Kodeins[1]) ist — 135°, die des Pseudokodeins[2]) — 94°.

Jodwasserstoffsaures Allopseudokodein.

Das Salz löst sich in kochendem Wasser etwa im Verhältnis 1 : 10 und krystallisiert daraus in zentimeterlangen, wasserfreien Spießen vom Zersetzungspunkt 280—285°.

0.2960 g Sbst.: 0.5470 g CO_2, 0.1412 g H_2O. — 0.2910 g Sbst.: 0.1600 g AgJ.

$C_{18}H_{21}NO_3.HJ$. Ber. C 50.59, H 5.15, J 29.75.
Gef. » 50.40, » 5.29, » 29.71.

Zwei Präparate verschiedener Darstellung zeigten in Wasser die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{15} = -153^0$ und -152^0 (c = 1.967 und 1.761).

Das jodwasserstoffsaure Pseudokodein[2]) unterscheidet sich vom jodwasserstoffsauren Allopseudokodein durch die leichtere Löslichkeit in Alkohol und Wasser. Es krystallisiert aus Wasser in glänzenden Blättchen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten und unter Zersetzung bei 260—265° schmelzen. Die spezifische Drehung des Salzes ist $[\alpha]_D^{15} = -57^0$.

Pseudokodeinon aus Allopseudokodein.

Zur Oxydation des Allopseudokodeins bedienten wir uns der Vorschrift, welche Knorr und Hörlein[3]) für die Oxydation des Pseudokodeins zu Pseudokodeinon benutzt haben.

Wir erhielten Pseudokodeinon in gleicher Ausbeute wie bei der Darstellung aus Pseudokodein (ca. 33 % der Theorie rohes und ca. 20 % der Theorie reines Keton).

Die umkrystallisierte Substanz schmolz gleichzeitig mit einem Vergleichspräparat aus Pseudokodein bei 174—175°. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte eine Mischprobe beider Präparate.

0.2935 g Sbst.: 0.7818 g CO_2, 0.1668 g H_2O.

$C_{18}H_{19}NO_3$. Ber. C 72.72, H 6.40.
Gef. » 72.68, » 6.31.

Acetyl-allopseudokodein.

Diese Verbindung, welche nach der oben beschriebenen Methode direkt aus dem Roh-Isokodein oder aus dem jodwasserstoffsauren Allo-

---

[1]) Hesse, Ann. d. Chem. **176**, 191 [1871].
[2]) Knorr und Hörlein, diese Berichte **39**, 4410 [1906].
[3]) Diese Berichte **40**, 2032 [1907].

pseudokodein durch Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhalten werden kann, krystallisiert aus absolutem Alkohol in feinen Nädelchen vom Schmp. 194—195° und unterscheidet sich also charakteristisch von ihren Isomeren, dem Acetylpseudokodein, welches von Knorr und Hörlein[1]) als Öl erhalten worden ist, und dem Acetylkodein, welches nach Hesse[2]) bei 133.5° schmilzt.

0.2585 g Sbst.: 0.6645 g CO_2, 0.1630 g H_2O. — 0.3680 g Sbst. in 19.8 g Benzol 0.158° Erhöhung.

$C_{20}H_{23}NO_4$. Ber. C 70.38, H 6.75, Mol.-Gew. 341.
Gef. » 70.11, » 7.01, » 307.

Zur näheren Charakterisierung der Verbindung stellten wir auch ihr *Jodmethylat* dar, das aus absolutem Alkohol in Blättchen krystallisiert, die an der Luft allmählich unter Abgabe von Krystallalkohol verwittern und unter Gasentwicklung bei ca. 260° schmelzen.

0.3173 g Sbst.: 0.0280 g Verlust bei 120°.

$C_{20}H_{23}NO_4.CH_3J + C_2H_5.OH$. Ber. $C_2H_5.OH$ 8.70. Gef. $C_2H_5.OH$ 8.82.

0.2893 g Sbst. (getrocknet): 0.1415 g AgJ.

$C_{20}H_{23}NO_4.CH_3J$. Ber. J 26.30. Gef. J 26.37.

Allopseudokodein-jodmethylat.

Das Jodmethylat des Allopseudokodeins, durch Digerieren der Base mit überschüssigem Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung dargestellt, krystallisiert aus diesem Lösungsmittel in rechteckigen Blättchen, die unter Aufschäumen bei ca. 215° schmelzen. In wäßriger Lösung ergab sich $[\alpha]_D^{15} = -142°$ (c = 1.728).

0.2512 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.1325 g AgJ.

$C_{18}H_{21}NO_3.CH_3J$. Ber. J 28.79. Gef. J 28.51.

Beim Kochen mit Natronlauge liefert das Jodmethylat des Allopseudokodeins, ebenso wie die quartären Salze der isomeren Basen, eine *Methinbase,* die bis jetzt nicht krystallisiert erhalten wurde, aber durch ihr sehr charakteristisches *Jodmethylat* von den isomeren Methylmorphimethinen leicht unterschieden werden kann. Wir wollen die neue Methinbase, die sechste in der Reihe der bis jetzt bekannten Methylmorphimethine, vorläufig als *ζ-Methylmorphimethin* registrieren. Sie steht zum ε-Methylmorphimethin offenbar in derselben Beziehung der optischen Isomerie, wie das Allopseudokodein zum Pseudokodein.

Das ζ-Methylmorphimethin läßt sich ebenso wie das ε-Isomere durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht isomerisieren.

Wir fanden nach der Behandlung mit alkoholischem Kali $[\alpha]_D^{15} = -174°$ (in Akohol, c = 8.91).

---

[1]) Diese Berichte **39**, 4410 [1906]. [2]) Ann. d. Chem. **222**, 212 [1884].

Das ζ-Methylmorphimethin, bis zu konstantem Gewicht getrocknet, zeigte in Alkohol $[\alpha]_D^{15} = 178^0$ (c = 10.955).

ζ-Methylmorphimethin-jodmethylat.

Dieses charakteristische Derivat des ζ-Methylmorphimethins kommt aus methyl- oder äthylalkoholischer Lösung beim Abkühlen oder Impfen in Form einer gallertähnlichen Masse heraus. Diese Beobachtung erinnert an die Krystallisation von Seifen und an gewisse Erscheinungen, welche bei den sogenannten flüssigen Krystallen wahrgenommen werden.

Hr. Prof. Linck teilte uns über die von ihm mit Hilfe des Polarisationsmikroskops beobachteten Erscheinungen freundlichst folgendes mit:

»Die alkoholhaltige erwärmte Schmelze erstarrt beim Erkalten gallertartig und zeigt unter dem Mikroskop im polarisierten Lichte zwischen + Nicols kräftige Doppelbrechung nach Analogie ausgetrockneter Gallerten, zum Teil mit deutlichem sphärolithischem Kreuz, zum Teil striemen- oder faserähnlich, zum Teil sehr unregelmäßig. An den Stellen mit sphärolithischem Kreuz sieht man nicht selten eine radiale Anordnung von Luft- oder Alkoholbläschen.«

Zur Analyse diente ein Präparat, das aus alkoholischer Lösung durch Zusatz von Benzol abgeschieden worden war und, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, ein weißes Pulver vom unscharfen Schmelzpunkt ca. 180^0 darstellte. In wäßriger Lösung ergab sich $[\alpha]_D^{15} = -148^0$ (c = 2.486).

0.2693 g Sbst. (bei 120^0 getrocknet): 0.1380 g AgJ.

$C_{19}H_{23}NO_3.CH_3J$. Ber. J 27.91. Gef. J 27.70.

Das Studium des Allopseudokodeins und seiner Derivate wird fortgesetzt.

551. E. Wedekind: Bemerkungen zu der Mitteilung von A. Binet du Jassoneix: Über die Darstellung und Eigenschaften der Manganboride MnB und MnB_2.

(Eingegangen am 15. August 1907.)

Hr. Binet du Jassoneix hat im letzten Heft dieser Berichte[1]) gelegentlich einer Mitteilung »Über die Darstellung und Eigenschaften der Manganboride MnB und MnB_2« einige Behauptungen aufgestellt, die zu Mißverständnissen Veranlassung geben könnten und daher nicht unwidersprochen bleiben sollen.

[1]) Diese Berichte **40**, 3193 [1907].

Hr. Binet du Jassoneix leitet seine Mitteilung mit der Bemerkung ein, daß meine Publikation über magneto-chemische Untersuchungen einen Gegenstand behandle, der der Hauptsache nach schon durch die Forschungen von Troost und Hautefeuille, sowie durch eigene Untersuchungen des Autors bekannt sei. Demgegenüber konstatiere ich zunächst, daß ich in der genannten Abhandlung nicht nur ferromagnetische Verbindungen des Mangans mit Bor, sondern auch solche mit Antimon und Phosphor beschrieben habe: mit diesen haben sich aber weder Troost und Hautefeuille, noch Binet du Jassoneix beschäftigt; der Ferromagnetismus von Manganphosphiden war bisher überhaupt nicht bekannt.

Was nun die Boride des Mangans betrifft, so kann man aus der Mitteilung des Hrn. Binet du Jassoneix den Vorwurf herauslesen, daß ich seine Priorität auf diesem Gebiete nicht genügend respektiert bezw. seine Ergebnisse nicht entsprechend gewürdigt hätte. Auch hiervon kann in keiner Weise die Rede sein, wie aus folgender Darlegung hervorgeht.

In Gemeinschaft mit K. Fetzer hatte ich im Laufe des Winters 1904/1905 ein Manganborid mit Hilfe des aluminothermischen Verfahrens dargestellt und war mit der näheren Untersuchung desselben bezw. mit Versuchen zur Darstellung von Manganboriden im elektrischen Ofen beschäftigt, als uns eine vom 26. Dezember 1904 datierte Mitteilung[1]) von Binet du Jassoneix »Über die Reduktion der Manganoxyde durch amorphes Bor und die Darstellung eines neuen Manganborides« zu Gesicht kam; wir sahen uns daher veranlaßt, im Märzheft der Berichte des Jahrgangs 1905 eine vorläufige Mitteilung über unsere bisherigen Versuche zu veröffentlichen. Um Kollisionen zu vermeiden, war eine Weiterführung unserer Untersuchungen nur in Richtung der aluminothermischen Versuche beabsichtigt, die mit der Darstellungsweise von Binet du Jassoneix nichts zu tun haben und überdies zu dem Borid MnB_2 führten, welches vor 20 Jahren zuerst von Troost und Hautefeuille bei der Einwirkung von Borsäure auf Mangancarbid beobachtet wurde und seitdem nicht näher untersucht ist. Der Gegenstand wäre damit wohl für uns erledigt gewesen, wenn Hr. Fr. Heusler-Dillenburg mich nicht darauf aufmerksam gemacht hätte, daß nach seinen Beobachtungen Mangan-Bor-Legierungen ferromagnetisch seien. Ich überzeugte mich davon, daß unsere Präparate ebenfalls diese Eigenschaft besitzen, und daß dieselben vor allen Dingen einen auffallend starken remanenten Magnetismus zeigen (ebenso auch das nach dem alumino-

[1]) Compt. rend. de l'Acad. d. sciences **139**, 1209.

thermischen Verfahren dargestellte Manganantimonid); hierüber berichtete ich im Mai des Jahres 1905 auf der Jahresversammlung[1]) der »Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie« zu Karlsruhe, indem ich betonte, daß es sich hier um molekulare Eigenschaften bestimmter Verbindungen des Mangans handle. Im Januar 1906 erschien die ausführliche Mitteilung[2]) von Binet du Jassoneix über die Reduktion der Manganoxyde durch Bor im elektrischen Ofen; in derselben wurden die interessanten ferromagnetischen Eigenschaften der Manganverbindungen nicht erwähnt. Erst im Juni vorigen Jahres trat Hr. Binet du Jassoneix mit einer Mitteilung über die magnetischen Eigenschaften der Bor-Mangan-Verbindungen hervor[3]); dieselbe enthielt das wichtige Resultat, daß von den beiden Boriden nur das Monoborid Permeabilität aufweist, während das völlig reine Borid MnB_2 so gut wie unmagnetisch ist. Ich möchte hier hervorheben, daß ich diese Tatsache in meiner ersten Mitteilung über magnetochemische Untersuchungen eingehend gewürdigt (S. 1261) und auch Messungsresultate von Binet du Jassoneix (S. 1263) zitiert habe, so daß also kein Grund vorlag, meine früheren Angaben, die der vorläufigen Mitteilung[4]) entstammen, nochmals zu korrigieren; ebenso steht es mit dem Versuch, das Bormangan für die Darstellung von Borwasserstoff zu verwenden, den ich selbst schon als gegenstandslos erkannt habe (vergl. S. 1264), welchen Hr. Binet du Jassoneix trotzdem noch einmal kritisieren zu müssen glaubt. Trotz dieses Eifers scheint Hr. Binet du Jassoneix die betreffende Arbeit nicht genau gelesen zu haben, denn er referiert unrichtiger Weise (S. 3196), es sei mir gelungen, die beiden Boride durch Behandlung von Schmelzen, die auf aluminothermischem Wege gewonnen waren, nach dem von ihm angegebenen Verfahren[5]) zu erhalten. Hierzu habe ich zu bemerken, daß ich auf aluminothermischem Wege nur das Mangandiborid MnB_2 darstellen konnte; das Monoborid wurde seinerzeit nur zum Vergleich nach dem Verfahren von Binet du Jassoneix bezw. aus den Komponenten im elektrischen Ofen

[1]) Vergl. Ztschr. f. Elektrochem. **1905**, 850; es wurden bereits einige nach der magnetometrischen Methode aufgenommene Magnetisierungskurven mitgeteilt.

[2]) Vergl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**, 102.

[3]) Vergl. Compt. rend. d. l'Acad. d. sciences **142**, 1336.

[4]) Hr. Binet du Jassoneix bringt an dieser Stelle ein unrichtiges Zitat; in der Ztschr. f. physik. Chem. habe ich niemals etwas über magnetische Verbindungen veröffentlicht.

[5]) Die Operation — Behandlung des Rohprodukts mit Chlorwasserstoffgas bei mäßiger Rotglut — wurde von uns unabhängig ausgeführt.

dargestellt. Wenn es Hrn. Binet du Jassoneix nicht gelungen ist, mittels des aluminothermischen Verfahrens reine Boridpräparate darzustellen, so hat er dabei anscheinend ebenso viel Mißgeschick gehabt, wie ich bei der Trennung der beiden Boride[1]); ich habe schon in meiner ersten Mitteilung über magnetochemische Untersuchungen darauf hingewiesen (S. 1264), daß bei Einhaltung der von mir beschriebenen Vorsichtsmaßregeln das Reaktionsprodukt nicht mehr Aluminium bezw. Aluminiumverbindungen enthalten kann, als das nach Goldschmidt dargestellte Manganmetall, welches durchweg sehr rein ist. Tatsächlich enthielt das auf diesem Wege dargestellte Diborid 71.3—71.4 % Mangan, während eine Verbindung MnB_2 71.5 % Mangan verlangt. Das von uns angegebene Verfahren zeichnet sich durch Bequemlichkeit und Schnelligkeit aus. Das magnetische Monoborid kann ferner, wie ich kürzlich gezeigt habe, direkt aus einer Mischung der Komponenten bei der Temperatur des Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläses dargestellt werden.

Endlich bemängelt Hr. Binet du Jassoneix das von uns ausgeübte Aufschließverfahren mit Natriumsuperoxyd und meint, dasselbe sei überflüssig. Ich bin der Ansicht, daß es im Belieben jedes Chemikers steht, wie er seine Substanzen aufschließen will; uns hatte sich das Natriumsuperoxyd bei ähnlichen — zumeist schwieriger aufschließbaren — Verbindungen bewährt, so daß wir auch bei den Manganboriden nicht davon abgingen. Die Borbestimmung im Monoborid lieferte unter den von uns eingehaltenen Bedingungen brauchbare Resultate, womit die Vorzüge der Jones-Stockschen Methode in keiner Weise bestritten werden sollen.

Die Mitteilung von Hrn. Binet du Jassoneix in diesen »Berichten« enthält sachlich nichts, was nicht schon durch die Publikationen dieses Autors in französischen Zeitschriften bekannt geworden ist.

Tübingen, im August 1907.

---

[1]) Diese Schwierigkeit besteht weniger in der eigentlichen Trennung, als in der Beschaffung der verschieden zusammengesetzten Bor-Mangan-Schmelzen, zumal wenn man nicht über einen elektrischen Röhrenofen verfügt.

552. A. Binz und Th. Marx: Zur Kenntnis des Hydrosulfits. IV[1]).

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Handelshochschule Berlin.]

(Eingegangen am 5. August 1907.)

Die Chemie des Hydrosulfits gleicht in ihrer Entwicklung der des Formaldehyds: in beiden Fällen haben glänzende technische Arbeiten die früher schwer zugänglichen Substanzen auf den Markt gebracht, und damit erst ist die gründliche Erforschung aller der Reaktionen möglich geworden, deren jene interessanten Körper fähig sind. —

Die hier mitgeteilten Versuche betreffen zunächst die Einwirkung von Hydrosulfit auf Benzoylchlorid.

Benzoylchlorid gibt mit Kaliumoxalat[2]), Natriumnitrit[3]), Soda[4]), also mit leicht zerlegbaren Salzen, Benzoesäureanhydrid, z. B.:

$$2\,C_6H_5.COCl + Na_2CO_3 = 2\,NaCl + CO_2 + (C_6H_5.CO)_2O.$$

Die letztgenannte Reaktion verläuft besonders glatt bei Anwesenheit von Pyridin.

Natriumhydrosulfit wirkt zum Teil ebenso wie Oxalat, Nitrit und Soda, indem sowohl bei Anwesenheit wie bei Abwesenheit von Pyridin Benzoesäureanhydrid entsteht. Zum Teil aber verläuft die Reaktion anders als mit jenen Salzen; es bilden sich nämlich noch drei weitere Körper: aus Benzoylchlorid allein Benzoyldisulfid; aus Benzoylchlorid und Pyridin außer dem Benzoyldisulfid noch eine schöne, in rubinroten Nadeln krystallisierende Base, der wahrscheinlich die Formel $C_{11}H_{10}N_2S$ zukommt, und eine hochmolekulare gelbe Verbindung, die sich durch Erwärmen mit verschiedenen Reagenzien in die rote Base überführen läßt.

Bei Reaktionen des Hydrosulfits ist nach den bisherigen Erfahrungen stets anzunehmen, daß die Substanz sich teils als Sulfoxylat, teils als Sulfit äußert[5]). Wir studierten darum zum Vergleich mit der Wirkung des Hydrosulfits auch das bisher noch nicht untersuchte

---

[1]) Die III. Mitteilung siehe diese Berichte **38**, 3830 [1905].

[2]) Gerhardt, Ann. d. Chem. **87**, 73.

[3]) Minunni und Caberti, diese Berichte **24**, Ref. 371 [1891].

[4]) Deninger, Journ. für prakt. Chem. [2] **50**, 479 [1894].

[5]) So z. B. in der Reaktion mit Dimethylsulfat. Die Ansicht von Grandmougin (diese Berichte **39**, 3564 [1906]), daß dieses nicht veresternd auf Hydrosulfit wirkt, sondern von ihm zu Dimethylsulfon reduziert werde, steht unseres Erachtens mit der bekannten Reaktionsweise des Dimethylsulfats nicht in Einklang.

Verhalten von Natriumsulfit gegen Benzoylchlorid und gegen letzteres plus Pyridin.

Die Resultate waren folgende: Benzoyldisulfid entsteht nicht mit Sulfit, sondern nur mit Hydrosulfit. Dieses ist also eine Sulfoxylatreaktion, wobei es indessen noch zweifelhaft erscheint, ob unzersetzte Sulfoxylatkomplexe zur Geltung kommen. Da sich stets Schwefel abscheidet, so ist es wohl möglich, daß dieser eine Rolle spielt. Zwar läßt Schwefel Benzoylchlorid selbst bei 230° noch unverändert[1]), er könnte aber den Sulfoxylatteil des Hydrosulfits ähnlich wie in wäßriger Lösung[2]) unter Bildung von Schwefelnatrium zerstören und somit die Reaktion

$$2\,C_6H_5.COCl + Na_2S + S = 2\,NaCl + (C_6H_5.CO)_2S_2$$

veranlassen. Diese würde der von Fromm[3]) gefundenen Reaktion

$$2\,C_6H_5.COCl + Na_2S = 2\,NaCl + (C_6H_5.CO)_2S$$

analog sein.

Benzoesäureanhydrid, die rote und die gelbe Base bilden sich sowohl unter dem Einfluß von Hydrosulfit als auch von Sulfit. Hier kommt also beim Hydrosulfit lediglich der Sulfitcharakter zur Geltung.

Das Entstehen von Benzoesäureanhydrid reiht sich den eingangs zitierten Vorgängen an:

$$2\,C_6H_5.COCl + Na_2SO_3 = 2\,NaCl + (C_6H_5.CO)_2O + SO_2.$$

Neu dagegen ist das Auftreten der roten und der gelben Substanz, die sich bei Gegenwart von Pyridin bilden. Man erhält sie auch beim Behandeln von Benzoylchlorid und Pyridin mit Schwefeldioxyd an Stelle von Sulfit resp. Hydrosulfit.

Die rote Substanz ist sehr schwer verbrennlich, und die Bestimmungen des Molekulargewichts ergaben Werte von nicht durchaus befriedigender Schärfe. Aus diesen Gründen bedarf die Formel $C_{11}H_8N_2S$ noch der Bestätigung. Soviel aber erscheint durch die Analysen als festgestellt, daß zwei, vielleicht aufgespaltene Pyridinreste und ein Schwefelatom mit einander verbunden sind, und zwar ohne daß der Sauerstoff des Schwefeldioxyds im Molekül ist. Die Rolle des Benzoylchlorids bei der Reaktion ist nicht aufgeklärt. Vielleicht liefert es ein Kohlenstoffatom beim Aufbau der Base. Es gelang nicht, es durch andere Säurechloride zu ersetzen. Die Hauptmenge des Benzoylchlorids wurde stets in Form von Benzoesäure wiedergefunden.

Noch schwieriger als die Untersuchung der roten Substanz war die der gelben. Die Analysen stimmen auf die Formel $C_{23}H_{16}N_4S_4O_6$,

---

[1]) Prinz, Ann. d. Chem. **223**, 363.

[2]) A. Binz, diese Berichte **38**, 2051 [1905].

[3]) Diese Berichte **40**, 2862 [1907].

indessen haben wir für die Einheitlichkeit der Substanz keine Gewähr, da sie sich nicht umkrystallisieren läßt. Von den gebräuchlichen Solvenzien wird sie entweder nicht aufgenommen, oder aber in die rote Base umgewandelt.

Auf einen komplizierten Bau der neuen geschwefelten Pyridinderivate läßt der Umstand schließen, daß sie gegen 250° schmelzen, während die von Marckwald, Klemm und Trabert dargestellten Substanzen C_5H_5NS und $(C_5H_4NS)_2$ die Schmelzpunkte 125° und 58° haben [1]).

Experimentelles.

I. Benzoylchlorid und Hydrosulfit.

500 g technisches Benzoylchlorid wurden mit 250 g Hydrosulfitpulver B. A. S. F. (die Titration mit Ferricyankalium ergab 88.2 % $Na_2S_2O_4$) zwei Stunden unter Rühren im Glycerinbad gekocht. Es entweicht Schwefeldioxyd. Das Gemisch wird heiß filtriert und im Vakuum vom überschüssigen Benzoylchlorid befreit. Der erstarrte Rückstand beträgt nach dem Auswaschen mit kaltem Ligroin 150 g. Die entstandene Benzoesäure [2]) wird durch Verrühren mit verdünnter Natronlauge bei 50° entfernt. Der so gereinigte Rückstand bestand hauptsächlich aus Benzoesäureanhydrid, das mit Äther aufgenommen wurde und annähernd den richtigen Schmelzpunkt zeigte. Etwas Schwefel haftete trotz wiederholten Umkrystallisierens hartnäckig an [3]). Seine Menge ergab sich zu 1.59 und 1.75 %.

Nach Lösen des Benzoesäureanhydrids in Äther blieben etwa 6 g Benzoyldisulfid zurück. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Methylal mit Tierkohle 132° unter Rotfärbung.

0.1562 g Sbst.: 0.3497 g CO_2, 0.0443 g H_2O. — 0.1380 g Sbst. mit Soda und Salpeter verschmolzen: 0.2370 g $BaSO_4$. — 0.1460 g Sbst.: 0.2428 g $BaSO_4$.

$(C_6H_5.CO)_2S_2$. Ber. C 61.31, H 3.64, S 23.36.
Gef. » 61.06, » 3.17, » 23.40, 22.83.

II. Benzoylchlorid, Pyridin und Natriumhydrosulfit.

100 g reines Benzoylchlorid wurden in einem geräumigen Kolben mit 60 g Hydrosulfit und dann mit 100 g reinem Pyridin vermischt. Selbsterwärmung, Schäumen und Entweichen von Schwefeldioxyd.

---

1) Diese Berichte **33**, 1556 [1900].

2) Vermutlich findet die Reaktion statt: $C_6H_5.COCl + Na_2SO_3 = NaCl + SO_2 + C_6H_5.CO_2Na$.

3) Analogiefälle s. E. Fromm und H. Höller, diese Berichte **40**, 2981 [1907].

Nach einstündigem Digerieren wurde das Ganze zur Entfernung des Anorganischen in 1 l Wasser gegossen. Der beim Filtrieren bleibende Rückstand gab nach dem Trocknen im Vakuum und Extrahieren mit Ligroin etwa 22 g Benzoesäureanhydrid, 8 g Benzoyldisulfid und 6 g Benzoesäure, die wie bei I getrennt wurden.

Das in Ligroin nicht Lösliche (5 g) stellte eine gelbe, kleinkrystallinische Masse dar. Schmelzpunkt nach dem Auswaschen mit siedendem Wasser und siedendem Alkohol 242° unter Zersetzung.

0.1344 g Sbst.: 0.2377 g CO_2, 0.0340 g H_2O. — 0.1036 g Sbst.: 0.1820 g CO_2, 0.0274 g H_2O. — 0.1544 g Sbst.: 13.4 ccm N (20.5°, 770 mm). — 0.2076 g Sbst.: 17.8 ccm N (19°, 770 mm). — 0.1558 g Sbst. mit Soda und Salpeter verschmolzen: 0.2554 g $BaSO_4$. — 0.1420 g Sbst.: 0.2288 g $BaSO_4$.

$C_{23}H_{16}N_4S_4O_6$.

Ber. C 48.21, H 2.80, N 9.81, S 22.40, O 16.77.

Gef. » 48.23, 47.90, » 2.83, 2.95, » 10.04, 9.98, » 22.52, 22.12, » 16.63, 17.05.

Die Substanz löst sich in den gewöhnlichen Solvenzien nicht. Erwärmt man sie aber mit Natronlauge oder Pyridin oder Amylalkohol, so verwandelt sie sich in einen tiefroten Körper. Letzterer ist löslich in Pyridin, Eisessig, Alkohol, heißem Wasser, unlöslich in Äther. Aus Methylalkohol schöne Krystallprismen, die teils blutrot, teils rubinrot sind. Vielleicht rührt der Farbenunterschied daher, daß die Krystalle in zwei verschiedenen Modifikationen auftreten. Die Schmelzpunkte beider Arten, die sich durch Auslesen leicht von einander trennen lassen, liegen bei 259°. Auch das Spektrum beider in alkoholischer Lösung ist identisch. Durch Trocknen bei 120° wird die blutrote Modifikation in die rubinrote umgewandelt. Das Mikroskop läßt dann keine Unterschiede mehr erkennen.

0.1016 g Sbst.: 0.1118 g $BaSO_4$. — 0.1298 g Sbst.: 15.7 ccm N (17.5°, 763 mm).

$C_{11}H_{10}N_2S$. Ber. N 13.86, S 15.84.

Gef. » 14.06, » 15.11.

III. Benzoylchlorid, Pyridin und Natriumsulfit.

28 g reines Benzoylchlorid und 20 g wasserfreies Sulfit wurden 18 Stunden bei 210° im Ölbade gekocht. Es fand keine wesentliche Einwirkung statt. Fügt man dagegen 20 ccm Pyridin hinzu, so läuft schon bei 130° in etwa 20 Minuten eine heftige Reaktion ab, bei der Benzoesäureanhydrid (21 g), die gelbe und die rote Substanz entstehen. Diese beiden bleiben beim Filtrieren des heißen Reaktionsgemisches im Rückstand. Durch Extraktion desselben mit siedendem Alkohol geht die rote Base in Lösung. Sie fällt auf Zusatz von Natronlauge in schönen Krystallnadeln aus. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Holzgeist 259°.

0.1245 g Sbst.: 0.3008 g CO_2, 0.0443 g H_2O. — 0.1142 g Sbst.: 14.2 ccm N (16°, 740 mm). — 0.1060 g Sbst., mit Soda und Salpeter verschmolzen: 0.1246 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{10}N_2S$. Ber. C 65.35, H 4.95, N 13.86, S 15.84.
Gef. » 65.89, » 3.98, » 14.11, » 16.14.

Das, was sich beim Extrahieren mit Alkohol nicht gelöst hatte, wurde durch heißes Wasser vom Anorganischen befreit. Es hinterblieben 0.2 g der gelben Verbindung (Schmp. 246°), die beim Erwärmen mit Natronlauge in die rote Base $C_{11}H_{10}N_2S$ überging.

Benzoylchlorid, Pyridin und krystallwasserhaltiges Sulfit gaben in stürmischer Reaktion lediglich Benzoesäure und ihr Anhydrid, dagegen nicht die stickstoffhaltigen Körper.

IV. Benzoylchlorid, Pyridin und Schwefeldioxyd.

Aus diesen Komponenten lassen sich die geschwefelten Pyridinderivate am besten darstellen, da hierbei kein Benzoesäureanhydrid auftritt.

Über ein abgekühltes Gemisch von 50 ccm reinem Pyridin und 28 ccm reinem Benzoylchlorid wird unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ein Strom von Schwefeldioxyd geleitet. Nach 5 Minuten Selbsterwärmung und Violettfärbung, welch letztere übrigens auch bei Abwesenheit von Schwefeldioxyd eintritt. Bei weiterem 1½-stündigem Überleiten von Schwefeldioxyd färbt sich die Mischung tiefrot. Beim Destillieren unter vermindertem Druck (Ölbad 140°) geht etwa die Hälfte des angewandten Pyridins über. Aus diesem scheiden sich sehr flüchtige und hygroskopische Krystalle aus, die Pyridinsulfit zu sein scheinen, indessen noch nicht abschließend untersucht worden sind. Der Rückstand enthält ein gelbes, sirupöses Salz der roten Base. Letztere fällt auf Zusatz von 100 ccm 50-prozentiger Kalilauge krystallinisch aus. Ausbeute 6 g. Benzoesaures Kalium geht in Lösung. Analyse der Base:

0.1848 g Sbst.: 0.4394 g CO_2, 0.0754 g H_2O. — 0.1187 g Sbst.: 0.2823 g CO_2, 0.0576 g H_2O. — 0.1302 g Sbst.: 0.3102 g CO_2, 0.0523 g H_2O. — 0.1834 g Sbst.: 22.2 ccm N (20°, 764 mm). — 0.1112 g Sbst: 13.3 ccm N (17°, 754 mm). — 0.0936 g Sbst.: 0.1120 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{10}N_2S$.
Ber. C 65.35, H 4.95, N 13.86, S 15.84.
Gef. » 64.84, 64.86, 64.98, » 4.53, 5.29, 4.46, » 13.91, 13.74, » 16.43.

Versuche, die Ausbeute durch Variierung der Mengenverhältnisse zu erhöhen, waren erfolglos. Es erwies sich als irrelevant, ob Pyridin und Benzoylchlorid vor der Reaktion durch Destillieren über Ätzbaryt und Ätzkalk getrocknet waren oder nicht.

Die entstandene Base stimmte in allem mit der bei II und III beschriebenen überein. In viel heißem Wasser gelöst, färbt sie tannierte Baumwolle orange. Auch etwas der gelben Substanz war entstanden, doch wird offenbar das meiste derselben während der Reaktion durch das Pyridin in die rote Substanz übergeführt.

Die Bestimmung des Molekulargewichts der roten Substanz nach Beckmann ergab:

Sbst. g	Lösungsmittel g		Gefrierpunktserniedr. ° C.	M gef.
0.1458	8.88	Naphthalin	0.44	261
0.1881	12.54	»	0.47	223
0.1112	10.00	Phenol	0.48	174
0.1406	30.09	Eisessig	0.075	242
0.2562	30.09	»	0.118	280
			Siedepunktserhöhg. [1])	
0.0716	9.86	Aceton	0.05	242

$C_{11}H_{10}N_2S$. Ber. M 202.

553. Ludwig Knorr und Rudolf Waentig: Über Desoxykodein und Desoxydihydrokodein. XV. Mitteilung: Zur Kenntnis des Morphins von Ludwig Knorr.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 13. August 1907.)

In Fortsetzung der Untersuchung von Knorr und Hörlein [2]) über das Desoxykodein haben wir gefunden, daß diese Base am besten durch Reduktion von Bromokodid oder Chlorokodid mit Zinkstaub und Alkohol, also ohne Verwendung von Säure, erhalten wird.

Ferner hat sich gezeigt, daß das mit Natrium und Alkohol erhaltene Reduktionsprodukt entgegen der früheren Annahme nicht mit den Präparaten identisch ist, welche unter Verwendung von Zink und Salzsäure oder Zinkstaub und Alkohol erhalten wurden. Beide Reduktionsprodukte und zahlreiche Derivate desselben zeigen zwar eine weitgehende Ähnlichkeit in den Krystallformen und Schmelzpunkten, doch

---

[1]) Methode Landsberger-Lehner. Lehner, diese Berichte **36**, 1105 [1903].

[2]) Diese Berichte **40**, 376 [1907].

unterscheiden sich beide Reihen von Verbindungen scharf dadurch, daß die mit Natrium und Alkohol dargestellte Base ebenso wie ihre sämtlichen, bis jetzt erhaltenen Derivate linksdrehend ist, während die der anderen Reihe angehörenden Verbindungen alle rechtsdrehend sind.

Aus dem von Knorr und Hörlein beschriebenen rechtsdrehenden Desoxykodein erhält man nicht durch Einwirkung von Natriumäthylat, wohl aber durch Reduktion mit Natrium und Alkohol die linksdrehende Base, welche sich dadurch als ein Reduktionsprodukt des Desoxykodeins zu erkennen gibt.

Die Ergebnisse der Analysen ließen erkennen, daß das Desoxykodein bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol zwei Wasserstoffatome aufnimmt: $C_{18}H_{21}NO_2 \longrightarrow C_{18}H_{23}NO_2$. Wir werden die Base von der Formel $C_{18}H_{23}NO_2$ dementsprechend in der Folge als Desoxydihydrokodein bezeichnen.

Die Namen Desoxykodein und Desoxydihydrokodein bringen die Beziehungen dieser Basen zum Kodein $C_{18}H_{21}NO_3$ wohl bezüglich der empirischen Zusammensetzung, nicht aber bezüglich der Konstitution richtig zum Ausdruck, da sich gezeigt hat, daß Desoxykodein und Desoxydihydrokodein Phenolbasen sind, sodaß in ihnen der indifferente »Brücken«- oder Meso-Sauerstoff[1]) des Kodeins zum Phenolhydroxyl aufgerichtet angenommen werden muß[2]).

---

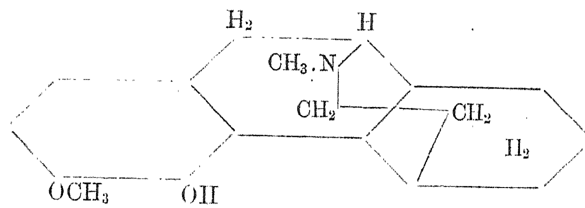
[1]) Vergl. Vongerichten, Ann. d. Chem. **210**, 106 [1881]; Knorr, diese Berichte **36**, 3078 Fußnote [1903].

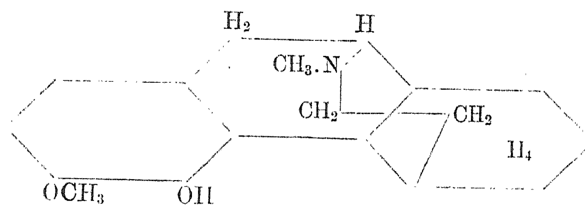
[2]) Die Aufrichtung des Mesosauerstoffs erfolgt, wie die Übergänge von Morphin in Apomorphin, Thebain in Thebenin und Kodein in Pseudoapokodein (Knorr und Roth, diese Berichte **40**, 3355 [1907]) zeigen, ziemlich leicht unter der Einwirkung von Säuren auf die Morphiumbasen. Die Bildung des Desoxykodeins und Desoxydihydrokodeins lehrt, daß dieser Vorgang auch in neutraler oder alkalischer Lösung erfolgen kann.

Nach inzwischen mit Hrn. Dr. Roth ausgeführten Versuchen kann das Kodein durch Reduktion mit Natrium und Alkohol oder durch Behandlung mit Natriumäthylat leicht in hochschmelzende Derivate übergeführt werden, welche in Alkali löslich sind und aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure oder Chlorammonium ausgefällt werden, also den Charakter von Phenolbasen besitzen.

Die Analysen dieser Phenolbasen und ihrer gut krystallisierenden bromwasserstoffsauren Salze zeigen, daß sie nach ihrer Zusammensetzung dem Kodein noch nahe stehen. Ihre Eigenschaften machen es wahrscheinlich, daß sie dimolekulare Abkömmlinge des Kodeins sind. Ähnliche Substanzen sind von Hrn. Dr. Schneider auch durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Kodeinon erhalten worden. Ich bitte uns die Untersuchung dieser Verbindungen einige Zeit zu überlassen. Knorr.

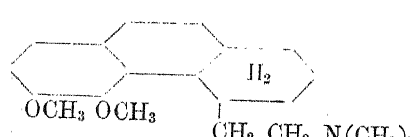
Unter Berücksichtigung der kürzlich von Knorr und Hörlein aufgestellten Morphinformel[1]) ergeben sich für das Desoxykodein und sein Reduktionsprodukt die Formeln I und II:

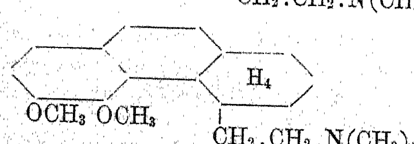
I. 

II. 

Während der Unterschied in der Hydrierungsstufe beider Basen, wie oben schon erwähnt, in den physikalischen Eigenschaften, mit Ausnahme des optischen Verhaltens, sehr wenig zum Ausdruck kommt, tritt dieser Unterschied in der Beständigkeit der durch erschöpfende Methylierung erhaltenen zwei Methinbasen deutlich hervor.

Während die aus dem Methyldesoxykodeinjodmethylat durch Kochen mit Natronlauge erhaltene Methinbase (Formel III) ein überaus labiles Gebilde ist und freiwillig selbst in saurer Lösung Zerfall unter Abspaltung von Dimethylmorphol erleidet, erweist sich die aus Methyldesoxydihydrokodein entstehende Methinbase (Formel IV) infolge ihres den Methylmorphimethinen entsprechenden Hydrierungsgrades relativ beständig.

III. 

IV. 

[1]) Diese Berichte **40**, 3341 [1907].

Desoxykodein.

Darstellung mit Zinkstaub und Alkohol.

20 g Chlorokodid[1]) und 40 g Zinkstaub werden in 300 ccm absolutem Alkohol sechs Stunden unter zeitweiligem Durchschütteln bei Rückfluß gekocht. Es erweist sich zweckmäßig, durch die Flüssigkeit einen lebhaften Strom eines indifferenten Gases, z. B. Kohlensäure, zu leiten, um ein besseres Durchmischen der Emulsion zu erzielen.

Der nach Absaugen des Zinkstaubs und Abtreiben des Alkohols verbleibende, zähe, braungefärbte Rückstand wird in wenig verdünnter Salzsäure aufgenommen und die Lösung in überschüssige Natronlauge, die mit etwa 1 Liter Äther überschichtet ist, eingegossen.

Das Desoxykodein geht trotz seines Phenolcharakters bei wiederholter Extraktion der alkalischen Lösung fast vollständig in den Äther und hinterbleibt aus der mit Pottasche getrockneten Ätherlösung als schwach gelblich gefärbtes Öl.

Durch Aufnehmen des Öls in 25 ccm heißem Alkohol und Zusatz der berechneten Menge gesättigter alkoholischer Salzsäure erhält man das schon von Knorr und Hörlein erwähnte Hydrochlorid des Desoxykodeins in derben Prismen. Ausbeute ca. 16.5 g Salz. Die aus dem Salz durch Soda abgeschiedene Base ist mit der von Knorr und Hörlein mit Zinkstaub und Salzsäure erhaltenen Substanz identisch.

Die Base hinterbleibt aus trocknem Äther als Öl, aus feuchtem Äther kommt sie in kompakten wasserhaltigen Krystallen. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Aceton, Benzol, Chloroform und Essigester.

Aus verdünntem Methylalkohol krystallisiert das Desoxykodein in feinen schimmernden Blättchen von häufig sechsseitigem oder rhombischem Umriß, welche ein halbes Molekül Krystallwasser enthalten. Unter vorhergehendem Sintern schmilzt die Base bei ca. 126° unter Aufschäumen zu einem glasig erstarrenden Öle.

Das frisch gefällte Desoxykodein löst sich leicht in verdünnter Natronlauge. Konzentrierte Lauge fällt aus der alkalischen Lösung ein Natriumsalz, das in Nadeln krystallisiert und in Berührung mit Wasser leicht dissoziiert. Das Phenolhydroxyl im Desoxykodein konnte auch durch die im Nachfolgenden beschriebene Acetylierung und Methylierung des Desoxykodeins nachgewiesen werden.

0.2323 g Sbst.: 0.6272 g CO_2, 0.1635 g H_2O. — 0.3524 g Sbst.: 0.9513 g CO_2, 0.2416 g H_2O. — 0.3375 g Sbst.: 14.8 ccm N (21°, 742 mm). — 0.4334 g Sbst.: 0.0121 g Verlust bei 125°.

---

[1]) Die Reduktion verläuft in gleicher Weise auch bei Anwendung von Bromokodid oder Pseudochlorokodid.

$C_{18}H_{21}NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 73.97, H 7.53, N 4.81, H_2O 3.09.
Gef. » 73.64, 73.62, » 7.82, 7.62, » 4.95, » 2.79.

In alkoholischer Lösung zeigten zwei Präparate verschiedener Darstellung die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{15} = +119^0$ und $+121^0$ (c = 4.9215 und 4.190).

Das *Hydrochlorid*[1]) *des Desoxykodeins* ist sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich dagegen in Alkohol. Es löst sich in ca. 12 Teilen heißen absoluten Alkohols und krystallisiert daraus in großen, derben, glänzenden Prismen, welche Krystallalkohol enthalten. Die Krystalle sintern unter Gasentwicklung (Alkoholabgabe) bei ca. 165° und schmelzen erst gegen 270° unter nochmaliger Gasentwicklung zu einem hellbraunen Öle.

0.2295 g Sbst.: 0.5504 g CO_2, 0.1696 g H_2O. — 0.4360 g Sbst.: 15.2 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{18}H_{21}NO_2 . HCl + C_2H_5 . OH$. Ber. C 65.63, H 7.72, N 3.84.
Gef. » 65.41, » 8.27, » 3.95.

Die spezifische Drehung des Salzes in Wasser wurde bei Präparaten verschiedener Darstellung gefunden: $[\alpha]_D^{15} = +84^0$ [2]), $+83^0$ [3]), $+86^0$ [4]), $+86^0$ [5]), $+87^0$ [6]) und $+87^0$ [7]).

Das *jodwasserstoffsaure Desoxykodein* wurde aus Wasser in feinen Nadeln krystallisiert erhalten, die unter Zersetzung gegen 265° schmelzen.

0.3203 g Sbst.: 0.1833 g AgJ.

$C_{18}H_{21}NO_2 . HJ$. Ber. J 30.90. Gef. J 30.95.

Das *benzoesaure Desoxykodein* krystallisiert beim Vermischen der ätherischen Lösungen beider Komponenten in Tetraedern aus. Aus heißem Wasser kommt das Salz in konzentrisch gruppierten, prismatischen Nädelchen. Schmp. ca. 188°. $[\alpha]_D^{15}$ in absolutem Alkohol $+106^0$ (c = 5.53).

Acetyl-desoxykodein.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet das Desoxykodein ein Monoacetylderivat, das als helles Öl (leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, schwer löslich in Wasser und Natronlauge) erhalten wurde und deshalb in Form des Jodhydrates und Jodmethylates analysiert wurde.

---

[1]) Vergl. auch diese Berichte **40**, 3353 [1907].

[2]) Dargestellt aus Chlorokodid mit Zink und Salzsäure, c = 6.226.

[3]) Dargestellt aus Chlorokodid mit Zinkstaub und Alkohol, c = 5.2285.

[4]) Desgleichen aus Bromokodid, c = 5.7375.

[5]) Desgleichen aus Pseudochlorokodid, c = 5.251.

[6]) Aus Acetyldesoxykodein durch Verseifung, c = 5.064.

[7]) Dieses Präparat war 6 Stunden mit 10% alkoholischer Natriumäthylatlösung am Rückfluß gekocht und unverändert zurückerhalten worden, c = 5.210.

Durch Verseifung konnte das Acetyldesoxykodein leicht in Desoxykodein zurückverwandelt werden, welches als Hydrochlorid durch das Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{15} = +86^0$ identifiziert wurde. (Siehe oben).

Das *jodwasserstoffsaure Acetyldesoxykodein* kommt, aus Wasser umkrystallisiert, in seidenglänzenden Nadeln, die unscharf bei 230° schmelzen.

0.2527 g Sbst.: 0.1300 g AgJ.

$C_{20}H_{23}NO_3.HJ$. Ber. J 28.03. Gef. J 27.80.

Das *Jodmethylat des Acetyldesoxykodeins* krystallisiert aus absolutem Alkohol mit 1 Mol. Krystallalkohol in gelblichen Nadeln, die gegen 270° schmelzen.

0.6400 g Sbst.: 0.0560 g Verlust bei 120°.

$C_{20}H_{23}NO_3.CH_3J + C_2H_5OH$. Ber. C_2H_5OH 8.97. Gef. C_2H_5OH 8.97.

0.2573 g getr. Sbst.: 0.1290 g AgJ.

$C_{20}H_{23}NO_3.CH_3J$. Ber. J 27.10. Gef. J 27.20.

Desoxykodomethin.

Desoxykodein lieferte uns ein glasig erstarrendes Jodmethylat, das bis jetzt noch nicht krystallisiert erhalten werden konnte und deshalb noch nicht weiter untersucht worden ist.

Die wäßrige Lösung dieses Jodmethylates schied beim Kochen mit Natronlauge braune Öltropfen aus, die nach dem Erkalten zähflüssig wurden. Nachdem sie von der Mutterlauge mechanisch befreit worden waren, ließen sie sich durch Aufkochen mit heißem Wasser in hellgelbe, leicht filtrierbare Flocken verwandeln. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, wurde die Substanz in gelben Prismen vom Schmp. 162—164° erhalten, welche die Methinbase des Desoxykodeins darstellen.

Die Verbindung ist überaus empfindlich gegen Oxydation und färbt sich an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff rasch dunkel. Es wurde deshalb der Kohlenstoffgehalt bei der Analyse zu niedrig gefunden.

Etwas beständiger erwies sich das charakteristische *Nitrat* der Base, das auf Zusatz von Kaliumnitrat zur essigsauren Lösung der Base in gelben seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 202° erhalten wurde. Es färbt sich am Licht allmählich dunkel.

0.3219 g Sbst.: 22.4 ccm N (21½°, 745 mm).

$C_{19}H_{23}NO_2.HNO_3$. Ber. N 7.78. Gef. N 7.91.

Methyl-desoxykodein-jodmethylat.

Die Verbindung wurde durch Methylierung des Desoxykodeins in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat und Umsetzung des zunächst gebildeten Methyldesoxykodeinsulfmethylates mit Jodkalium nach der gebräuchlichen Methode dargestellt. Sie krystallisiert in glänzenden Blättchen vom Schmp. 251—252° unter vorhergehendem Sintern.

0.2793 g Sbst.: 0.1490 g AgJ. — 0.3042 g Sbst.: 0.3002 g AgJ (Zeisel).

$C_{19}H_{23}NO_2.CH_3J$. Ber. J 28.93, $(CH_3)_2$ 6.83.
Gef. » 28.83, » 6.30.

$[\alpha]_D^{15} = +108^0$ in Alkohol (c = 2.290).

Methyl-desoxykodomethin.

Kocht man die wäßrige Lösung des Methyldesoxykodeinjodmethylates unter Zusatz von Natronlauge, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein helles Öl ab, das leicht in Äther geht und die Methinbase des Methyldesoxykodeins darstellt. Es ist bis jetzt noch nicht geglückt, diese Base krystallisiert zu erhalten.

Von den zahlreichen bekannten Methinbasen der Morphiumalkaloide unterscheidet sie sich durch ihre auffallende Unbeständigkeit.

Bewahrt man die Base einige Tage in geschlossenem Gefäße auf, so verrät sie ihre freiwillige Zersetzung dadurch, daß sie nach dieser Zeit intensiv nach Aminbasen riecht und sich nicht mehr klar in Säuren auflöst.

Ebenso zersetzt sie sich freiwillig in salzsaurer Lösung, aus der sich beim Stehen ein stickstofffreies Öl abscheidet, das durch Überführung in das charakteristische Pikrat vom Schmp. 106° leicht als *Dimethylmorphol*[1]) erkannt wurde.

0.1870 g Sbst.: 14.6 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{16}H_{14}O_2.C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 8.99. Gef. N 9.03.

Ebenso erweist sich das Jodmethylat der Methinbase als äußerst unbeständig. Schon bei seiner Bildung durch Zusammengeben der Komponenten in ätherischer Lösung ließ sich das Entstehen von Dimethylmorphol beobachten. Seine wäßrige Lösung lieferte beim Kochen mit Natronlauge weitere Mengen Dimethylmorphol, während gleichzeitig *Trimethylamin* überging, das als Aurat vom Zersetzungspunkt 253° identifiziert wurde.

0.2664 g Sbst.: 0.1310 g Au.

$C_3H_9N.HAuCl_4$. Ber. Au 49.33. Gef. Au 49.15.

Das abgeschiedene Dimethylmorphol wurde mit Äther isoliert und in das charakteristische Dibromderivat verwandelt, das aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 124—125° krystallisiert. (Schmp. 124—125° nach Pschorr, 125° nach Vongerichten).

0.3117 g Sbst.: 0.2952 g AgBr.

$C_{14}H_{12}Br_2O_2$. Ber. Br 40.40. Gef. Br 40.30.

---

[1]) Pschorr, diese Berichte **33**, 1820 [1900]; Vongerichten, diese Berichte **33**, 1824 [1900].

Desoxydihydrokodein.

Diese Base wurde sowohl aus Desoxykodein, wie aus Chlorokodid durch Reduktion mit der 5-fachen Menge Natrium in siedender alkoholischer Lösung in einer Ausbeute von ca. 95 % der Theorie gewonnen.

Sie krystallisiert ebenso wie das Desoxykodein aus wasserhaltigem Äther in derben Krystallen, aus verdünntem Methylalkohol in schimmernden Blättchen, die ein halbes Molekül Krystallwasser enthalten.

0.2486 g Sbst.: 0.6685 g CO_2, 0.1875 g H_2O. — 0.2333 g Sbst.: 0.6253 g CO_2, 0.1761 g H_2O. — 0.2547 g Sbst.: 11.2 ccm N (25°, 739 mm). — 0.3298 g Sbst.: 0.0097 g Verlust bei 120°. — 0.2391 g Sbst.: 0.0072 g Verlust.

$C_{18}H_{23}NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 73.47, H 8.16, N 4.76, H_2O 3.06.
Gef. » 73.12, 73.10, » 8.38, 8.38, » 4.89, » 2.94, 3.01.

0.3201 g getrocknete Sbst.: 0.8810 g CO_2, 0.2330 g H_2O. — 0.2319 g getr. Sbst.: 0.6438 g CO_2, 0.1671 g H_2O.

$C_{18}H_{23}NO_2$. Ber. C 75.79, H 8.07.
Gef. » 75.06, 75.71, » 8.09, 8.01.

$[\alpha]_D^{15}$ wurde gefunden zu —24° in absolutem Alkohol (c = 5.171).

Der Schmelzpunkt des Desoxydihydrokodeins liegt nur wenig höher als der des Desoxykodeins. Die Krystalle schmelzen bei ca. 132° ohne Aufschäumen und unterscheiden sich dadurch vom Desoxykodein. In den Löslichkeitsverhältnissen gleicht die Base dem Desoxykodein.

Auch das *Hydrochlorid* des Desoxydihydrokodeins ist dem oben beschriebenen salzsauren Desoxykodein sehr ähnlich. Es löst sich etwas leichter als dieses in Alkohol, krystallisiert ebenfalls mit Krystallalkohol und schmilzt bei ca. 155° unter Aufblähen (Alkoholabgabe).

0.2618 g Sbst.: 0.6212 g CO_2, 0.2025 g H_2O. — 0.2779 g Sbst.: 9.7 ccm N (24°, 749 mm). — 0.3612 g Sbst.: 0.1416 g AgCl. — 0.2718 g Sbst.: 0.0345 g Verlust beim Schmelzen. — 0.2649 g Sbst.: 0.0338 g Verlust.

$C_{18}H_{23}NO_2.HCl + C_2H_5.OH$.
Ber. C 65.30, H 8.16, N 3.81, Cl 9.66, $C_2H_5.OH$ 12.52.
Gef. » 64.72, » 8.54, » 3.95, » 9.69, » 12.70, 12.76.

0.2311 g geschm. Sbst.: 0.1016 g AgCl.

$C_{18}H_{23}NO_2.HCl$. Ber. Cl 11.04. Gef. Cl 10.87.

Als spezifische Drehung ergab sich: $[\alpha]_D^{15} = -17°$ in Wasser (c = 5.289).

Das *Benzoat* der Base krystallisiert ähnlich dem Desoxykodeinbenzoat aus Essigester in Tetraedern, die bei ca. 180° schmelzen und in Wasser, Alkohol und Essigester etwas leichter löslich sind als jenes.

$$[\alpha]_D^{15} = -9° \ (c = 5.145).$$

Methyl-desoxydihydrokodein-jodmethylat.

Durch Methylierung des Desoxydihydrokodeins mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung und Umsetzung des zunächst gebildeten Sulfmethylates mit Jodkalium erhielten wir die Verbindung als hrystallinisch erstarrendes Öl.

Sie kann aus heißem Wasser oder aus heißem Alkohol gut umkrystallisiert werden und kommt aus Wasser in feinen, schmalen Blättchen, aus Alkohol in derberen Nadeln. Die Krystalle schmelzen unter vorhergehendem Sintern bei 248—249°.

0.3339 g Sbst.: 0.1769 g AgJ.

$C_{19}H_{25}NO_2.CH_3J$. Ber. J 28.80. Gef. J 28.64.

Spezifische Drehung in 99-prozentigem Alkohol: $[\alpha]_D^{15} = -12^0$, (c = 2.773).

Methyl-desoxydihydrokodomethin.

Die Methinbase des Methyldesoxydihydrokodeins wurde durch Kochen des Jodmethylats mit Natronlauge als helles ätherlösliches Öl erhalten, das bis jetzt nicht krystallisiert werden konnte.

Die Base unterscheidet sich von der zersetzlichen Methinbase des Desoxykodeins charakteristisch durch ihre Beständigkeit. Beim längeren Stehen der freien Base oder ihrer salzsauren Lösung tritt keine Spaltung ein.

Das *Jodmethylat*, das ebenfalls bis jetzt nicht krystallisiert erhalten wurde, ist selbst gegen konzentrierte Natronlauge so beständig, daß bei halbstündigem Kochen nur 3 % des Stickstoffs in Form einer flüchtigen Base abgespalten werden.

Wir beabsichtigen, die Untersuchung des Desoxykodeins und Desoxydihydrokodeins fortzusetzen und namentlich die Spaltungsreaktionen der drei im vorhergehenden beschriebenen Methinbasen eingehend zu studieren.

Einen Teil des analytischen und experimentellen Materials dieser Arbeit verdanken wir der freundlichen Unterstützung des Hrn. Dr. Hörlein. Wir sprechen ihm dafür auch an dieser Stelle unsern besten Dank aus.

554. Richard Willstätter und Wolfgang Heubner: Über eine neue Solanaceenbase.

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium des Schweizerischen Polytechnikums in Zürich].

(Eingegangen am 8. August 1907.)

In den Werkstätten von E. Merck in Darmstadt ist aus Hyoscyamus muticus neben dem Hyoscyamin und den bekannten Begleitbasen ein neues Alkaloid isoliert worden. Eine reine Probe desselben stand uns durch die Freundlichkeit der Firma zur Verfügung; wir erfuhren auch, daß die Base inaktiv sei, und daß sie bei 15° das spezifische Gewicht 0.7941 besitze.

Das Alkaloid ist eine farblose Flüssigkeit, die sich mit Wasser unter Erwärmung in jedem Verhältnis mischt und auch mit Alkohol und Äther mischbar ist; sie reagiert stark alkalisch, ihr Geruch ist basisch und stechend, der Geschmack scharf, kratzend; mit Wasserdampf ist sie leicht flüchtig. Die Substanz siedet ohne Zersetzung und konstant bei 169° (korr.); schon diesem Siedepunkt zufolge ist das Ergebnis der Analyse durch die Formel $C_8H_{20}N_2$ auszudrücken.

0.1694 g Sbst.: 0.4136 g CO_2, 0.2136 g H_2O. — 0.1754 g Sbst.: 0.4308 g CO_2, 0.2208 g H_2O. — 0.1600 g Sbst.: 28.0 ccm N (14°, 718 mm).

$C_8H_{20}N_2$. Ber. C 66.67, H 13.89, N 19.44.
Gef. » 66.59, 66.98, » 14.01, 13.97, » 19.50.

Das Alkaloid zeigt das Verhalten einer gesättigten, ditertiären Base. Es ist gegen Kaliumpermanganat in kalter, schwefelsaurer Lösung ganz beständig und reagiert nicht mit Benzolsulfochlorid und Alkalilauge. Die Dämpfe färben den salzsäuregetränkten Fichtenspan nicht.

Pharmakologische Prüfung: Das Chlorhydrat ist in beträchtlichen Dosen ungiftig. An Fröschen waren subcutan Dosen des Salzes, entsprechend 50 mg Base, und an Kaninchen intravenös Dosen bis 0.5 g pro Kilo Körpergewicht völlig unwirksam.

Salze des Alkaloids.

Chlorhydrat. Mit 2 Mol. Salzsäure entsteht ein neutral reagierendes Salz, das wasserfrei in dreiseitigen Prismen krystallisiert. Es ist in Wasser spielend löslich und zerfließt an der Luft; aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 273° unter Aufschäumen.

0.1747 g Sbst.: 0.2310 g AgCl.

$C_8H_{20}N_2.2HCl$. Ber. Cl 32.65. Gef. Cl 32.69.

Mit Natriumpikratlösung gibt das Salz die Fällung eines Dipikrates, das in heißem Wasser ziemlich leicht löslich ist und daraus in langen, dünnen Nadeln vom Schmp. 198° krystallisiert.

Chlorplatinat. In heißem Wasser spielend, in kaltem ziemlich schwer löslich. Derbe, scharf ausgebildete Prismen, oft domatisch endigend. Luftbeständig; verliert im Vakuum über Schwefelsäure 2 Mol. Krystallwasser. Schmp. 234° unter Zersetzung.

0.5541 g Sbst. (lufttrocken): 0.0341 g H_2O. — 0.0838 g Sbst.: 0.0053 g H_2O.

$C_8H_{20}N_2.H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Ber. H_2O 6.15. Gef. H_2O 6.15, 6.32.

0.2777 g Sbst. (entwässert): 0.1784 g CO_2, 0.1029 g H_2O. — 0.2276 g Sbst. (entwässert): 0.0803 g Pt.

$C_8H_{20}N_2.PtCl_6H_2$. Ber. C 17.34, H 4.00, Pt 35.18.
Gef. » 17.52, » 4.14, » 35.28.

Chloraurat. In der Kälte schwer, in heißem Wasser leicht löslich, daraus in goldgelben Prismen krystallisierend; wasserfrei. Sehr leicht löslich in Aceton. Das Aurat sintert gegen 200° und zersetzt sich bei 206—207°.

0.3284 g Sbst.: 0.1570 g Au.

$C_8H_{20}N_2.2AuCl_4H$. Ber. Au 47.85. Gef. Au 47.81.

Abbau des Alkaloids zum Butadien.

Dijodmethylat, $C_4H_8[N(CH_3)_3J]_2$. Hygroskopische Blättchen und Nädelchen, die in Wasser spielend, in Alkohol (heiß in 60 Teilen) und Holzgeist ziemlich schwer löslich, in Chloroform unlöslich sind; auch aus konzentrierter Kalilauge krystallisiert das Salz unverändert. Es schmilzt unter Zersetzung bei 305—308°.

0.2304 g Sbst.: 0.2519 g AgJ.

$C_{10}H_{26}N_2J_2$. Ber. J 59.28. Gef. J 59.07.

Bei der Destillation der Ammoniumbase, die aus dem Jodid mit Silberoxyd entstand, erhielten wir ein wäßriges Destillat und ein Gas, das mittels der Absorption durch unverdünntes Brom als reines Butadien identifiziert wurde. Die Reaktion lieferte eine Mischung der beiden von G. Ciamician und P. Magnaghi[1]) unterschiedenen stereoisomeren Tetrabromide. Aus der ätherischen Lösung krystallisierte zuerst die Hauptmenge des wohlbekannten, schwerlöslichen α-Bromides (Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Alkohol 117°), dessen letzte Anteile sich erst aus der eingedampften und mit Gasolin vermischten Mutterlauge bei längerem Verweilen im Eisschrank abschieden.

0.1822 g Sbst.: 0.3670 g AgBr.

$C_4H_6Br_4$. Ber. Br 85.54. Gef. Br 85.71.

Danach krystallisierte das leicht lösliche Isomere in Täfelchen vom Schmp. 39° (nach Ciamician und Magnaghi Schmp. 39—40°).

[1]) Diese Berichte **19**, 569 [1886] und G. Ciamician, diese Berichte **20**, 3061 [1887].

Das wäßrige Destillat aus der Ammoniumbase enthielt neben dem Trimethylamin in geringer Menge zurückgebildetes Tetramethyldiaminobutan, das wir mit Hilfe seines charakteristischen Goldsalzes erkannten.

Der Verlauf der erschöpfenden Methylierung zeigt, daß in dem Alkaloid ein Tetramethyldiaminobutan vorliegt, läßt aber die Stellung der Aminogruppen unbestimmt. Die Auswahl unter den möglichen vier Formeln läßt sich auf synthetischem Wege treffen durch die Methylierung von Tetramethylendiamin (Putrescin).

Darstellung von 1.4-Diamino-butan.

Das Tetramethylendiamin hat zuerst A. Ladenburg[1]) aus Äthylencyanid durch Reduktion erhalten. Das Verfahren gibt nur eine geringe Ausbeute. Eine weitere Darstellungsweise ist die Reduktion des Succindialdoxims nach G. Ciamician und C. U. Zanetti[2]). Dieses zweite Verfahren verdient umsomehr den Vorzug, als es überraschender Weise gelingt, für das Succindialdoxim, das auch als Ausgangsmaterial für den Succindialdehyd von C. Harries wichtig ist, die Ausbeute auf mehr als das Doppelte der bisher erreichten zu steigern. G. Ciamician und C. U. Zanetti haben bei der merkwürdigen Aufspaltung des Pyrrols und seiner Substitutionsprodukte durch Hydroxylamin gerade die konstanten Ausbeuten an den Oximen als charakteristisch für die verschiedenen Pyrrole betrachtet.

Succinaldoxim. Eine Verbesserung besteht vor allem in der Anwendung von 2 Mol. Hydroxylamin an Stelle der von Ciamician und Zanetti vorgeschriebenen 1.16 Mol.

33.5 g Pyrrol werden mit 0.5 l 95-prozentigem Alkohol verdünnt und unter Zusatz von 70—72 g Hydroxylaminchlorhydrat und 53 g Natriumcarbonat 24 Stunden unter Rückfluß gekocht, dann wird die heiße, alkoholische Lösung vom Kochsalz abgegossen und im Vakuum eingedampft. Den Rückstand nimmt man mit möglichst wenig Wasser auf, filtriert und wäscht mit wenig eiskaltem Wasser, sowie 60-prozentigem Alkohol aus, und zwar vorsichtig, da die Löslichkeit des Oxims garnicht unbedeutend ist. So erhielten wir 26.8 g beinahe reines Succinaldoxim (und bei manchen Versuchen noch weit darüber hinaus), d. i. 80 % vom Pyrrol, während bisher eine 35-prozentige Ausbeute angegeben worden ist[3]).

---

[1]) Diese Berichte **19**, 780 [1886].

[2]) Diese Berichte **22**, 1968 [1889]; **23**, 1787 [1890].

[3]) Bestätigt wurde die Konstanz dieser Ausbeuten in neuerer Zeit von C. Harries (diese Berichte **35**, 1183 [1902]), der nur durch Isolierung von unangegriffenem Pyrrol indirekt die Ausbeute auf 50 % steigert.

Das Succinaldoxim ist nicht nur in heißem Alkohol, sondern auch in warmem Wasser ziemlich leicht löslich; es krystallisiert daraus in schönen, zugespitzten Prismen vom Schmp. 171° (unkorr.).

Diamino-butan. Die Reduktion des Oxims scheint uns nach dem Verfahren von H. Goldschmidt[1]) viel befriedigender zu verlaufen als bei der Bearbeitung mit Natrium und Alkohol gemäß den Angaben von Ciamician und Zanetti. Nur darf bei der Reduktion mit Natrium, Essigsäure und Alkohol die Temperatur nicht zu niedrig gehalten werden, da sich sonst die Hauptmenge des Succinaldoxims in ein unschmelzbares und unlösliches, amorphes Produkt verwandelt. Wir fanden es vorteilhaft, die Reduktion mit Portionen von 10 g Oxim in 400 ccm absolutem Alkohol bei 50° bis höchstens 60° auszuführen, und zwar mit 150 ccm Eisessig und 1500 g 2.5-prozentigem Natriumamalgam, die alternierend in kleinen Portionen unter Rühren mit der Turbine eingetragen wurden.

Methylierung des 1.4-Diamino-butans.

Das Chlorhydrat des Tetramethylendiamins läßt sich durch alternierende Behandlung mit methylalkoholischer Kalilauge und Jodmethyl quantitativ zum diquaternären Ammoniumsalz methylieren. Holzgeist und überschüssiges Jodmethyl wurden mit Wasserdampf abgeblasen, die neutrale, wäßrige Lösung eingeengt und die Hauptmenge des Jodkaliums durch fraktionierte Krystallisation abgetrennt. Dann verwandelten wir, um das Ammoniumsalz rein zu isolieren, das restierende Gemisch von Jodkalium und Jodmethylat durch Schütteln mit gefälltem Chlorsilber in die Chloride, deren Löslichkeitsverhältnisse viel mehr differieren. Aus der wäßrigen Lösung scheidet sich beim Konzentrieren nur Chlorkalium ab; den Trockenrückstand, welchen das Filtrat hinterließ, reinigten wir durch Aufnehmen in wenig siedendem absolutem Alkohol. Auf Zusatz von Aceton schied die alkoholische Lösung das Hexamethyl-tetramethylendiammoniumchlorid rein in farblosen Tafeln aus.

Der Versuch lag nahe, durch Erhitzen dieses quaternären Salzes zum tertiären Diamin zu gelangen, da ja im allgemeinen die Ammoniumchloride in Chlormethyl und tertiäre Base dissoziieren. Aber in unserem Falle lieferte die Destillation an Stelle des erwarteten Tetramethyldiaminobutans in der Hauptsache ein Monamin, das durch die Analyse seines Jodmethylates als *N*-Methyl-pyrrolidin erkannt wurde. Es war nicht ausschließlich gebildet, aber es läßt sich gerade mit Hilfe des Ammoniumjodides rein abtrennen von einem nur in geringer

[1]) Diese Berichte 19, 3232 [1886].

Menge auftretenden Nebenprodukt, einer Base, deren Jodmethylat in kaltem, absolutem Alkohol wesentlich schwerer löslich ist.

Das *N*-Methylpyrrolidin-jodmethylat ist schon in kaltem Alkohol wie in Wasser sehr leicht löslich, nicht löslich in Chloroform. Es krystallisiert in langen, mitunter zugespitzten Prismen, die sich erst über 300° zersetzen. Es ist nicht hygroskopisch[1]).

0.0706 g Sbst.: 0.0724 g AgJ.

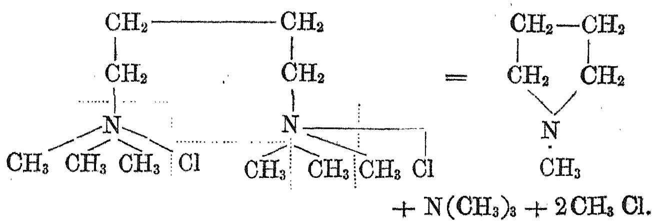
$C_6H_{14}NJ$. Ber. J 55.88. Gef. J 55.41.

Das Chloraurat des *N*-Methylpyrrolidinchlormethylates ist in kaltem Wasser schwer, in siedendem ziemlich schwer löslich, sehr leicht in Aceton, nicht in Alkohol. Es krystallisiert in sechsseitigen Prismen mit aufgesetzten Pyramiden. Schmp. 286° (Zers.)

0.1018 g Sbst.: 0.0458 g Au.

$C_6H_{14}NCl_4Au$. Ber. Au 44.91. Gef. Au 44.99.

Bei der trocknen Destillation des Salzes ist also außer Chlormethyl auch Trimethylamin abgespalten worden unter Schließung des Pyrrolidinringes, nach dem Schema:



Vergleich der diquaternären Ammoniaksalze aus dem Alkaloide und aus 1.4-Diamino-butan.

Das Produkt der Methylierung von Tetramethylendiamin haben wir in der Form des Chlorids, der gold- und platinchlorwasserstoffsauren Salze und des Pikrats mit dem quaternären Derivate der Solanaceenbase verglichen. Dabei hat sich die vollkommene Übereinstimmung ergeben. Die Stellung 1.4 der Aminogruppen ist dadurch bestimmt, und dem Alkaloid kommt die Konstitution zu:

$$N(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2.$$

Die Tropanbasen, welche den Hauptanteil der Alkaloide aus Hyoscyamus darstellen, werden also von einer Verbindung begleitet, in der man nur ein nicht vollständig gewordenes Pyrrolidinderivat erkennen kann.

[1]) Das Jodid ist schon von G. Ciamician und P. Magnaghi (Gazz. Chim. Ital. **15**, 485) erhalten und als leicht löslich in Alkohol sowie zerfließlich beschrieben worden. In diesem einen Punkt ist unsere Beobachtung abweichend.

Alle nachstehenden Angaben über die quaternären Ammoniumsalze sind sowohl an den Derivaten des Alkaloids beobachtet worden wie an den synthetischen Präparaten. Bei den Analysen bezeichnen wir die Alkaloidderivate mit a, die synthetischen Präparate mit b.

Hexamethyl-tetramethylendiammoniumchlorid, $(CH_2)_4[N(CH_3)_3]_2Cl_2$.

Krystallisiert aus Alkohol in tafelförmig ausgebildeten Prismen; luftbeständig, spielend löslich in Wasser. In gleichen Teilen siedenden Alkohols löslich, auch leicht in kaltem. Das Salz enthält exsikkatortrocken noch annähernd 2 Mol. Krystallwasser (ber. $2H_2O$ 12.81 %, gef. H_2O 11.92, 10.65), die erst bei 125° abgegeben werden; das wasserhaltige Salz schmilzt bei 116—117°.

a) (exsiccatortrocken.) 0.2622 g Sbst.: 0.2676 g AgCl. — 0.0934 g Sbst.: 0.0947 g AgCl.

$C_{10}H_{26}N_2Cl + 2H_2O$. Ber. Cl 25.21. Gef. Cl 25.23, 25.07.

a) (bei 125° getr.) 0.2339 g Sbst.: 0.2719 g AgCl. — b) (bei 125° getr.) 0.1578 g Sbst.: 0.1825 g AgCl.

$C_{10}H_{26}N_2Cl_2$. Ber. Cl 28.92. Gef. Cl a) 28.74, b) 28.59.

Das Chlorid wird von Pikrinsäurelösung gefällt; das Pikrat ist in kaltem Wasser sowie in siedendem Alkohol sehr schwer, in siedendem Wasser ziemlich leicht löslich. Es krystallisiert in goldgelben, dünnen, drei- und sechsseitigen Prismen, die bei 285° unter Zersetzung schmelzen.

Chlorplatinat. Orangegelbe, vierseitige Säulchen, die bei 279° unter Zersetzung schmelzen. In 7 Teilen Wasser beim Kochen, in 50 Teilen bei 20° löslich, unlöslich in Alkohol. Für die Analyse über Schwefelsäure getrocknet, wobei nur 0.8—1.6 % Wasser abgegeben wurden.

a) 0.2364 g Sbst.: 0.0787 g Pt. — b) 0.2024 g Sbst.: 0.0676 g Pt.

$C_{10}H_{26}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 33.48. Gef. Pt a) 33.29, b) 33.40.

Chloraurat. Das Chlorid gibt auch in großer Verdünnung mit Goldchlorwasserstoffsäure einen gelben Niederschlag, der aus heißem, salzsäurehaltigem Wasser in dendritischen Aggregaten von Prismen krystallisiert; wasserfrei. Das Salz ist in siedendem Wasser ziemlich schwer, in kaltem sehr schwer löslich, leicht löslich in Aceton, unlöslich in Alkohol. Zersetzungspunkt je nach dem Erhitzen zwischen 304° und 309°.

a) 0.2909 g Sbst.: 0.1348 g Au. — b) 0.2264 g Sbst.: 0.1048 g Au.

$C_{10}H_{26}N_2Cl_3Au$. Ber. Au 46.28. Gef. Au a) 46.34, b) 46.29.

Zur Kenntnis des Putrescins.

Hinsichtlich des Vorkommens von Tetramethylendiamin als Fäulnisbase finden wir in der Literatur eine Unsicherheit, welche keine Beachtung gefunden hat.

Bekanntlich hat L. Brieger[1]) bei der Fäulnis menschlicher Organe das Putrescin von der Zusammensetzung $C_4H_{12}N_2$ zuerst aufge-

[1]) Weitere Untersuchungen über Ptomaine (Berlin 1885) S. 42 ff. und Untersuchungen über Ptomaine, III. Teil (Berlin 1886), S. 100.

funden. Später haben L. v. Udránszky und E. Baumann[1]) das Auftreten von Tetramethylendiamin im Harn und in den Fäces bei Cystinurie beobachtet; dabei bedienten sie sich der Benzoylierungsmethode zum Isolieren und zur Kennzeichnung der Base. v. Udránszky und Baumann haben die Identität dieses Tetramethylendiamins mit dem Produkt der Reduktion von Äthylencyanid nach Ladenburg festgestellt und auch an Hand eines Originalpräparates die Identität mit der Fäulnisbase von Brieger. Darüber sagen sie[2]): »Bei der Benzoylierung des Putrescins wurde die Vermutung, daß dieses nichts anderes als Tetramethylendiamin sei, welche Hr. Prof. Brieger von vornherein mit uns teilte, durchaus bestätigt.«

Die Entstehung des Putrescins bei der Eiweißfäulnis hat A. Ellinger[3]) durch die Beobachtung aufgeklärt, daß das Ornithin bei der Pankreasfäulnis in Tetramethylendiamin übergeht.

Die zitierte Vermutung Briegers, das Putrescin sei identisch mit Diaminobutan, und die bestätigte und jetzt allgemein angenommene Identität stehen aber in solchem Widerspruch mit zahlreichen Beobachtungen von Brieger, daß es scheint, es müsse doch eine andere, eine isomere Base der Beschreibung von Brieger zu Grunde gelegen haben.

Nach Brieger gab nämlich das Putrescin ein Nitrosamin. Bei der Methylierung war es durchaus unmöglich, mehr als vier Methylgruppen in das Putrescin einzuführen. Diesen Beobachtungen, die allein schon anzeigen, daß Putrescin ein Diamin mit zwei sekundären Aminogruppen ist, sei noch ein neuer Unterschied zwischen Putrescin und Tetramethylendiamin angereiht.

Das Ammoniumsalz, welches Brieger durch Methylierung von Putrescin erhielt, wirkte muscarinartig. Das von uns dargestellte quaternäre Methylammoniumchlorid aus 1.4-Diaminobutan zeigt hingegen typische Curarinwirkung.

Versuche am Frosch. Chlorid aus 15 mg Ammoniumbase erzeugt in 20 Minuten totale Lähmung: dabei Herzschlag ganz intakt.

Versuche am Kaninchen. Pro kg Tier Chlorid aus 60 mg Ammoniumbase intravenös lähmt binnen wenigen Minuten die ganze Skelettmuskulatur vollständig. Atmung sistiert beinahe, Herz schlägt kräftig weiter; binnen einer Stunde Erholung.

---

[1]) Diese Berichte **21**, 2744, 2938 [1888]; Ztschr. f. physiol. Chem. **13**, 562 [1889].

[2]) Ztschr. f. physiol. Chem. **13**, 575.

[3]) Diese Berichte **31**, 3183 [1898].

555. R. Willstätter und Tokuhei Kametaka: Notiz über Cyclononanon.

(Eingegangen am 8. August 1907.)

Im letzten Heft dieser Zeitschrift berichtet N. Zelinsky[1]) über die Bildung von Cyclononanon aus sebacinsaurem Calcium. Wir haben uns mit der nämlichen Reaktion beschäftigt, und unsere Resultate stimmen mit den Angaben von Zelinsky in der Hauptsache so vollständig überein, daß sich ihre Veröffentlichung erübrigt.

Nur auf eine wesentliche Lücke in unserer Kenntnis von dem Ringketon soll aufmerksam gemacht werden. Enthält es den Ring von neun Kohlenstoffatomen, so sollte es sich leicht zu Azelainsäure oxydieren lassen. Zelinsky erwähnt die Oxydation nicht; wir haben sie auszuführen versucht, aber das Resultat war nicht glatt. Das dafür angewandte Cyclononanon war analysenrein (Fraktion vom Sdp. 96° unter 18 mm Druck, mittels des Semicarbazons gereinigt: Gef. C 77.33, H 11.85, statt ber. C 77.08, H 11.50); bei der Oxydation, z. B. mit Salpetersäure, entstand nur sehr wenig von einer krystallisierenden Säure, deren Schmelzpunkt bei 99° lag und sich auch bei der Reinigung mittels des Magnesiumsalzes nicht änderte. Falls also das Keton den Ring von neun Kohlenstoffatomen enthält, so ist es noch unrein. In der Tat entstand bei der Destillation des Calciumsalzes aus Kahlbaumscher Sebacinsäure auch viel Azelaon.

Mit Rücksicht auf Zelinskys Untersuchung haben wir die begonnenen Versuche abgebrochen.

---

556. W. Vieweg: Einwirkung kalter Natronlaugen auf Cellulose.

[Mitteilung aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingeg. am 15. August 1907; vorgetr. in der Sitz. am 22. Juli vom Verfasser.)

Obwohl die Einwirkung von Natronlauge auf Cellulose in der Technik als »Mercerisation von Baumwolle« große Bedeutung erlangt hat, sind die Ansichten über das Wesen des Vorganges noch geteilt.

Abgesehen davon, daß es noch Anhänger der Auffassung gibt, dieser Vorgang sei ein rein physikalischer, stimmen auch diejenigen, die einen chemischen Prozeß darin erblicken, insofern nicht überein, als sie verschiedene Formeln für die entstandene Natron-Cellulose-

[1]) Diese Berichte 40, 3277 [1907].

Verbindung aufstellen. Die Zahlen, welche das Verhältnis der beiden Stoffe angeben, wechseln also so, wie die folgenden Formeln zeigen:

$$C_6H_{10}O_5 \begin{cases} (2) \\ (4), \\ (4) \end{cases} \quad NaHO \begin{cases} (4) & (C_6H_{10}O_5)_2.(NaOH)_4 \\ (4) & (C_6H_{10}O_5)_4.(NaOH)_4. \\ (2) & (C_6H_{10}O_5)_4.(NaOH)_2 \end{cases}$$

Nachdem ich in Gemeinschaft mit H. Wichelhaus[1]) nachgewiesen habe, daß die aus der Natronverbindung erhaltene »mercerisierte« Cellulose in chemischer Beziehung ein anderes Verhalten zeigt wie die natürliche, will ich weiter versuchen, darzutun, daß die Verschiedenheit der Verhältnisse in der Natron-Cellulose-Verbindung durch die wechselnde Stärke der Natronlauge bedingt wird.

Die Versuche, welche für diese Auffassung der Sache sprechen, wurden bei Zimmertemperatur so ausgeführt, daß Cellulose (in Form von Verbandwatte) in Natronlaugen von verschiedener Stärke eingetragen wurde. Die jedesmalige Abnahme des Natrongehaltes der Laugen wurden genau bestimmt und auf Cellulose berechnet.

Tabelle I.
Aufnahme von Natron durch Cellulose aus Laugen verschiedener Konzentration.

Laugen-Konzentration (100 ccm enthalten Gramme NaOH)	Gramme NaOH in 100 g Cellulose
0.4	0.4
2.0	0.9
4.0	2.7
8.0	4.4
12.0	8.4
16.0	12.6
20.0	13.0
24.0	13.0
28.0	15.4
33.0	20.4
35.0	22.6
40.0	22.5

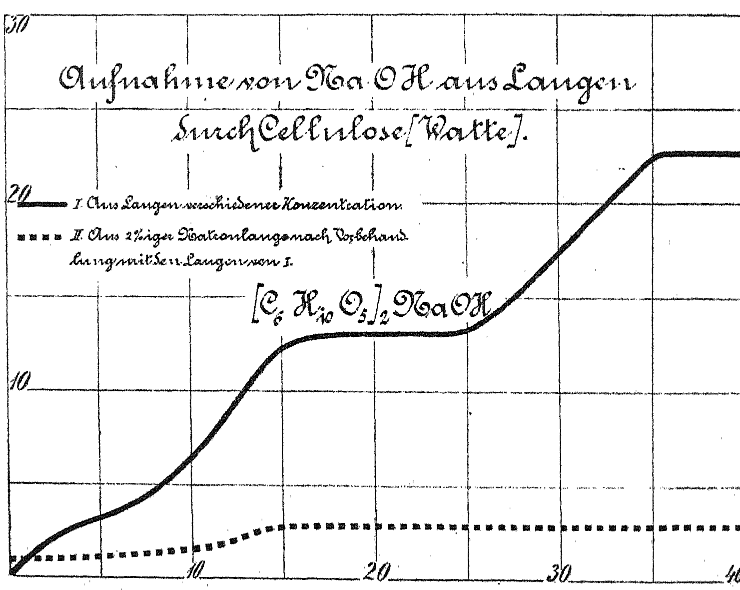
Die Werte wurden gefunden, indem man in ein Pulverglas von 500 ccm Fassungsraum je 200 ccm der betreffenden Lauge gab, eine Stunde lang mit der Maschine schütteln ließ, dann 50 ccm herauspipettierte und so titrierte, daß man zu den 50 ccm Lauge 50 ccm einer ca. äquimolekularen Schwefelsäure hinzufügte und mit $^1/_2$-*n*. Säure oder Lauge unter Zuhilfenahme von Phenolphthalein neutralisierte.

Durch Einstellen der Lauge erst im Pulverglas und nicht etwa vorher im Aufbewahrungsgefäß vermied man die Fehler, die durch

[1]) Wichelhaus und Vieweg, diese Berichte **40**, 441 [1907].

Einwirkung von Lauge auf das Glas eintreten können. Zu den 150 ccm Lauge, die sich nun noch im Pulverglas befanden, brachte man 3.0 g bei 90° getrockneter Watte, schüttelte eine Stunde mit der Maschine, ließ zwei Stunden stehen, nahm dann, wie vorhin 50 ccm der über Watte stehenden Lauge heraus und titrierte. Bei den Laugenkonzentrationen von 16—24 % konnte man nur so arbeiten, daß über die Pipette eine einseitig geschlossene Röhre aus Kupferdrahtnetz geschoben wurde. Aus dem Titerunterschied der Laugen in Kubikzentimetern vor und nach dem Wattezusatz ergibt sich durch Multiplikation mit 2 der Prozentgehalt der Cellulose an Natron.

Um ein übersichtlicheres Bild zu geben, in welcher Weise Natron von der Cellulose mit steigender Laugenkonzentration aufgenommen wird, habe ich die Resultate der Tabelle I graphisch durch eine Kurve wiedergegeben.



Die Abszissen geben die Konzentration der verschiedenen Laugen — es wurden Laugen von ½—40 % verwendet —, die Ordinaten die Menge an Natronlauge, welche von 100 g Cellulose aufgenommen wurde.

Der erste Knickpunkt der Kurve tritt bei 16-prozentiger Natronlauge ein. Hier hat die Cellulose etwa 13 % Natronlauge aufgenommen. Man kann die Laugenkonzentration bis zu 24 % steigern, ohne daß mehr Natron von der Watte aufgenommen wurde. 13 % Natron in der Cellulose aber entsprechen etwa der Verbindung $(C_6H_{10}O_5)_2 . NaOH$,

und in der Tat hat Gladstone[1]) diese Verbindung dadurch isolieren können, daß er mercerisierte Baumwolle, die in Natronlauge getaucht war mit Alkohol auswusch.

Bei weiterer Steigerung der Konzentration der Natronlauge über 24 % wird wiederum mehr Natron aufgenommen, bis ein neuer Knick bei ca. 40-prozentiger Lauge eintritt; damit nähert sich die Natroncellulose der Verbindung $(C_6H_{10}O_5)_2(NaOH)_2$.

Aus den beiden Podesten der Kurventreppe geht mit Sicherheit hervor, daß es sich hier um eine chemische Reaktion handelt; denn eine Adsorption oder eine Verteilung von Natronlauge zwischen Wasser und Cellulose würde nicht gerade bei molekularen Gewichtsverhältnissen ausruhen[2]).

Durch Wasser werden die Natron-Cellulose-Verbindungen völlig zerlegt, indem Natronlauge regeneriert und ein Produkt gewonnen wird, welches sich von der ursprünglichen Cellulose dadurch unterscheidet, daß es ein größeres Aufnahmevermögen für Natron zeigt. Die der schwarzen Kurve entsprechenden Natronverbindungen wurden mit heißem Wasser, mit Essigsäure und schließlich mit destilliertem Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen und getrocknet. Nun brachte man sie einzeln in ein Pulverglas zu 100 ccm 2-prozentiger Natronlauge, die man vorher genau eingestellt hatte. Nach ½-stündigem Schütteln wurden 50 ccm herausgenommen und wie oben titriert. Der Titerrückgang gab den von der Cellulose aufgenommenen Anteil an Natron. Folgende Werte wurden gewonnen:

Tabelle II.
Natronaufnahme von mit Lauge vorbehandelten Watten aus 2-prozentiger Lauge.

Cellulose, nicht vorbehandelt	1.0 % NaOH.
» vorbehandelt mit Lauge von 4 % nimmt aus 2-proz. Lauge	1.0 » »
» » » » » 8 » » » » »	1.4 » »
» » » » » 12 » » » » »	1.8 » »
» » » » » 16 » » » » »	2.8 » »
» » » » » 20 » » » » »	2.8 » »
» » » » » 24 » » » » »	2.8 » »
» » » » » 28 » » » » »	2.9 » »
» » » » » 32 » » » » »	2.9 » »
» » » » » 50 » » » » »	2.9 » »

Auch diese Werte wurden der Übersichtlichkeit halber graphisch dargestellt (vergl. Kurve 2 in Fig. 1). Die Ordinaten geben die von

[1]) Gladstone, Journ. Chem. Soc. **5**, 17 ff. [1852].

[2]) Man muß annehmen, daß sich hier analog den Alkoholaten ein Cellulosat bildet der Formel $(C_{12}H_{19}O_{10})Na$.

der Cellulose aufgenommene Menge an Natronlauge; die Abszissen geben über die Konzentration der Lauge Auskunft, mit der die Watte vorbehandelt wurde. Unter »Vorbehandlung« verstehe ich die Behandlung der Watten mit verschiedenen konzentrierten Natronlaugen und nachheriges Auswaschen und Trocknen — einen Vorgang, den die Technik mit »Mercerisation« bezeichnet.

Aus der Kurve geht hervor, daß die Fähigkeit der Cellulose, Natron aufzunehmen, um so größer wird, je stärker die Lauge mit der Cellulose vorbehandelt (mercerisiert) war. Vorbehandlungen mit einer Lauge aber, die stärker als 16-prozentig ist, kann dieses Vermögen der Cellulose nicht mehr steigern. Aus der Bestimmung dieses aufgenommenen Natrons kann man aber schließen, welche Vorbehandlung die Watte durchgemacht hatte. Z. B. muß eine Watte, die 1.8 % Natron aus 2-prozentiger Lauge aufnimmt, mit 12-prozentiger Lauge vorbehandelt gewesen sein (cf. Tabelle II).

Damit kann also festgestellt werden, bis zu welchem Grade die Cellulose ihr Natron-Aufnahmevermögen verändert, oder technisch ausgedrückt, bis zu welchem Grade die Mercerisation vorgeschritten ist. Ich schlage vor, diesen Grad »Mercerisationsgrad« zu nennen. Er schwankt bei Baumwolle zwischen 1—3 %. Es gibt aber auch Cellulosen mit noch höherem Mercerisationsgrad, und es lassen sich für alle Cellulosen die Mercerisationsgrade bestimmen.

Tabelle III.
Mercerisationsgrad.

Reine Baumwolle	1.0 %.
Sulfit-Zellstoff	1.2 »
Baumwolle, Togo	1.4 »
Nitrier-Baumwolle A	1.4 »
» » B	1.5 »
Egyptische Baumwolle	1.6 »
Natron-Zellstoff	1.6 »
Filtrierpapier	1.6 »
Sulfat-Zellstoff	1.7 »
Kupferoxydammoniak-Cellulose (Glanzst.)	4.0 »
Xanthogenat-Zellstoff (Viscose)	4.5 »

Dieser Mercerisationsgrad hat für die verschiedenen Celluloseарten einen ganz konstanten Wert, so daß er als analytisches Hülfsmittel dienen kann.

Noch schärfer als durch Titration läßt sich der Mercerisationsgrad mit Hülfe der Schotten-Baumannschen Reaktion bestimmen. Im Laboratorium der HHrn. Cross und Bevan in London benzoylierte ich vor einigen Jahren Watte, indem bei gleichbleibenden Mengen von

Cellulose, Natronlauge und Benzoylchlorid die Konzentration der Natronlauge variierte. Mit steigendem Gehalt der Lauge wurden auch die Benzoesäurewerte größer. Verglich ich nun diese Werte mit den Mengen der aus der entsprechenden Natronlauge aufgenommenen Menge Natron, so ergab es sich überraschender Weise, daß nicht etwa, wie erwartet, auf ein Molekül Natron 1 Molekül Benzoylchlorid entfiel, sondern zwei.

Tabelle IV.

Benzoylierung der Cellulose.

	Aufnahme von NaOH (Mol.-Gew. 40)	von Benzoesäure (Mol.-Gew. 122)	Mol.-Gew.-Verhältnis 1 zu 3
in 4-proz. Lauge	2.7 %	16	1 : 6
» 8 » »	4.1 »	24	1 : 6
» 12 » »	8.4 »	50	1 : 6
» 16 » »	13.0 »	78	1 : 6

Die Vorstellung, daß die Reaktion der Benzoylierung wie folgt verläuft:

$$C_6H_9O_5[Na + Cl]COC_6H_5$$

trifft nicht zu. Auch kann hier der Zusatz von Natron nicht nur den Sinn haben, die bei der Reaktion freiwerdende Säure zu neutralisieren. Natronlauge muß in den Chemismus der Reaktion wesentlich eingreifen.

Da nun die Cellulose drei Hydroxylgruppen enthält, liegt die Auffassung nahe, daß die eine derselben — nämlich die durch Natrium substituierte — der Benzoylierung entgeht, während die beiden andern ihr unterliegen.

Beim Rohrzucker können auch nur 6 OH-Gruppen benzoyliert werden statt der erwarteten 8 [1]. Es ist wahrscheinlich, daß auch hier bei der Benzoylierung das Saccharat die gleiche Rolle spielt, wie das Cellulosat, freilich läßt sich das Saccharat wegen seiner Löslichkeit nicht isolieren, was die direkte Beweisführung unmöglich macht.

Zur Bestimmung der von Cellulose aufgenommenen Mengen Natron läßt sich das Benzoat insofern verwenden, als man aus seinem Benzoesäureanteil durch Division des Wertes mit 6 den Gehalt an Natron bei der betreffenden Natronverbindung berechnen kann (vergl. Tabelle IV). Diese indirekte Bestimmung des Natrons ist demnach sechsmal genauer, wenn auch umständlicher. Auch läßt eine Laugenkonzentration über 16 % quantitative Bestimmungen nicht

[1] Skraup, Monatsh. für Chem. 4, 389 [1889].

mehr zu, weil die Zähigkeit der reagierenden Massen zu groß ist. Die Feststellung der Benzoesäurewerte geschieht entweder durch die Ausbeutebestimmung oder durch Verseifung mit alkoholischem Kali, wobei Werte erzielt werden, die vollständig miteinander übereinstimmen.

Da die Behandlung mit Natron den Mercerisationsgrad der Cellulose erhöht, wird man zu folgender Erklärung des ganzen Vorganges geführt: Man gibt der Cellulose die Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$, um zum Ausdruck zu bringen, daß sie eine Polyose ist. Da Skraup aus der Cellulose die Biose $(C_{12}H_{20}O_{10})$ isolierte, und mit Rücksicht auf das schon von Gladstone gewonnene und hier näher studierte Natriumcellulosat $(C_{12}H_{19}O_{10})Na$ scheint es den Tatsachen angemessen, von einer Polyose der Formel $(C_{12}H_{20}O_{10})_x$ zu sprechen.

Wegen der Natron-Aufnahme hat die Cellulose einen sauren Charakter. Sie wird der Polykieselsäure vergleichbar. Wie deren Natriumsalze weniger Natrium enthalten, als das normale Na_2SiO_3, ebenso muß auch die Aufnahmefähigkeit der Cellulosen für Natrium verschieden sein, je nachdem das Molekül größer oder kleiner ist. Nimmt man nun an, daß das Molekül Cellulose durch die Mercerisation verkleinert wird, so erklären sich daraus auch die Verschiedenheiten des Mercerisationsgrades: Der Mercerisationsgrad der normalen Watte ist 1.0, der der höchstmercerisierten 2.8; folglich verhalten sich die Molekulargrößen etwa wie 3:1. Die Moleküle von Baumwolle und Glanzstoff stehen im Verhältnis 4:1. Der Vergleich der Cellulose mit Polykieselsäure ist auch in anderer Beziehung zutreffend; denn diese geht durch Aufnahme von Wasser in einfache Kieselsäure über; ebenso enthält die mercerisierte Baumwolle mehr chemisch gebundenes Wasser als die ursprüngliche Watte. Man bezeichnet sie deshalb auch als Hydrat-cellulose.

Das Cellulosemolekül wird also durch die sauren Hydroxylgruppen zusammengehalten, und diese werden durch Alkalien aufgespalten.

Die anderen Verschraubungen der Cellulose sind die Aldehydgruppen, die durch Säure gelöst werden, wobei ein Abbau bis zur Dextrose eintritt.

Die Folgerung, daß sich das Molekulargewicht der Cellulose beim Abbau durch Natronlauge verkleinern muß, läßt sich auch aus der Kurve I ableiten. Der erste Teil verläuft in gebogener Linie; handelte es sich um eine Verteilung von Natron zwischen Cellulose und Wasser, so müßte die Kurve in eine gerade Linie übergehen. Um Absorption bei der ebenfalls krummen Verlaufs-Kurve kann es sich auch nicht handeln, da die chemische Natur der Reaktion nachgewiesen wurde. Diese muß also in einer Veränderung der Molekulargröße der Cellulose bestehen.

Lauge, die stärker ist als 16-prozentig, hört auf, das Molekulargewicht der Cellulose abzubauen. Jetzt nehmen auch die Kurven den

Verlauf einer geraden Linie an, was beweist, daß es sich nun nicht mehr um eine chemische Verbindung, sondern nur noch um Verteilung von Natron zwischen Wasser und der Verbindung

$$C_{12}H_{19}O_{10}.Na$$

handelt.

Im Endstadium der Kurve scheint wiederum eine chemische Wirkung einzutreten, aber ohne daß die Molekulargröße angetastet wird. Es tritt nur ein zweites Molekül NaOH an die Verbindung heran, und zwar unter Bildung des Körpers $C_{12}H_{19}O_{10}Na, NaOH$.

Deshalb glaube ich aussprechen zu dürfen, daß die Bestimmung des Mercerisationsgrades nicht nur gestattet, die Herkunft und die Vorbehandlung der Cellulose zu erkennen, sondern daß sie auch zahlenmäßig angibt, in welchem Verhältnis das ursprüngliche große Molekül der Cellulose verkleinert wird.

---

557. H. Fecht: Über Spirocyclane[1]).

(Eingegangen am 31. Juli 1907.)

Bicyclische Verbindungen, deren beide Ringe nur ein Kohlenstoffatom gemeinsam haben, sind kaum bekannt und gar nicht untersucht. In der Natur sind derartige Substanzen noch nicht aufgefunden worden, und von synthetischen Produkten wurde bis jetzt nur ein Körper als ein solches Spirocyclanderivat angesprochen[2]): das aus dem Ketopentamethylen durch Reduktion und Umlagerung gewonnene 1.1-Tetramethylen-cyclohexanon (I.).

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2.CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CO.CH_2\end{matrix}>CH_2.$$

Der Körper ist zu schwer zugänglich, um sich zur weiteren Untersuchung zu eignen. Dazu kommt noch, abgesehen von einigen ganz unsicheren Formulierungen komplizierter Verbindungen, ein heterocyclischer Ring, das Dibenzal-[3]) (II.) und das Diformalderivat[4]) (III.) des Pentaerythrits. Beide Körper zeigen, vorausgesetzt, daß dem

$$\text{II.}\quad C_6H_5.CH<\begin{matrix}O.CH_2\\ O.CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_2.O\\ CH_2.O\end{matrix}>CH.C_6H_5.$$

$$\text{III.}\quad CH_2<\begin{matrix}O.CH_2\\ O.CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_2.O\\ CH_2.O\end{matrix}>CH_2.$$

---

[1]) Zur Nomenklatur vergl. v. Baeyer, diese Berichte **33**, 3771 [1900].
[2]) Meiser, diese Berichte **32**, 2054 [1899].
[3]) Ann. d. Chem. **289**, 21. [4]) Ann. d. Chem. **289**, 28.

Pentaerythrit die ihm gegebene Formel zukommt, daß eine besondere Schwierigkeit, derartige Substanzen zu bauen, nicht zu bestehen scheint.

Was zunächst den Doppeldreiring betrifft, so scheint freilich die Bildung des sogenannten »Vinyl-trimethylens«[1]) aus dem Tetrabromhydrin des Pentaerythrits zu zeigen, daß unter denselben Bedingungen, unter denen sich der einfache Dreiring bildet, der Doppelring nicht zustande kommt. Der Konstitutionsbeweis des Vinyltrimethylens ist indessen bis jetzt ebensowenig wie der des Pentaerythrits selbst einwandsfrei erbracht worden. Ein Hauptstützpunkt der Vinyltrimethylenformel war ein Oxydationsprodukt des zunächst mit Permanganat aus Vinyltrimethylen gebildeten Glykols[2]), die β-Oxyglutarsäure, obgleich je nach den Versuchsbedingungen unter Umständen auch fast nur Glutarsäure entsteht. In Anbetracht der Bedeutung, die die Bildung des Vinyltrimethylens zur Beurteilung der Neigung zur Schließung von Doppelringen bezw. ihrer Beständigkeit hat, wurde der Konstitutionsbeweis nochmals auf anderem Wege versucht.

Hat das Vinyltrimethylen die angenommene Struktur, so mußte das umgesetzte Dibromid mit Cyankalium durch nachfolgende Verseifung eine substituierte Bernsteinsäure (IV.) liefern; wäre es dagegen ein

$$\begin{matrix}CH_2\\ \vert\\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH.CH\!:\!CH_2 \longrightarrow \text{IV.}\ \begin{matrix}CH_2\\ \vert\\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH.\underset{\displaystyle COOH}{\underset{\vert}{CH}}\text{——}\underset{\displaystyle COOH}{\underset{\vert}{CH_2}}\ .$$

Doppelring, so wäre ein Glutarsäurederivat (V.) oder ein Körper der

$$\begin{matrix}CH_2\\ \vert\\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}CH_2\\ \vert\\ CH_2\end{matrix} \longrightarrow \text{V.}\ \begin{matrix}CH_2\\ \vert\\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!\underset{\displaystyle COOH}{\underset{\vert}{C}}.CH_2.CH_2.COOH$$

Formel VI. zu erwarten:

$$\begin{matrix}CH_2\\ \vert\\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}CH_2\\ \vert\\ CH_2\end{matrix} \longrightarrow \text{VI.}\ \begin{matrix}CH_2\\ \vert\\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\!<\!\!\begin{matrix}CH_2.COOH\\ CH_2.COOH\end{matrix}\ .$$

Die Säuren IV. und VI. zu synthetisieren, ist bis jetzt noch nicht geglückt. Dagegen gewann ich aus Glutaconsäureester und Äthylenbromid eine Verbindung (VII.), aus der ich durch Reduktion und Verseifung dieselbe Säure V. erhielt:

$$Br.CH_2.CH_2.Br + \begin{matrix}CH_2.CH\!:\!CH.COOC_2H_5\\ \vert\\ COOC_2H_5\end{matrix}$$

$$\longrightarrow \text{VII.}\ \begin{matrix}CH_2.CH_2\\ \diagdown\!\diagup\\ C.CH\!:\!CH.COOC_2H_5\\ \vert\\ COOC_2H_5\end{matrix} \longrightarrow \text{V.}\ \begin{matrix}CH_2.CH_2\\ \diagdown\!\diagup\\ C.CH_2.CH_2.COOH\\ \vert\\ COOH\end{matrix}\ .$$

---

[1]) Compt. rend. **123**, 242.

[2]) Gustavson, Journ. für prakt. Chem. **54**, 101 [1896].

wie durch Verseifung des aus Vinyltrimethylen-dibromid mit Cyankalium gewonnenen Nitrils. Also liegt in dem sogenannten Vinyltrimethylen der einfachste Körper der gesuchten Klasse, das Spiropentan, vor.

Das Trimethylen addiert Brom und Bromwasserstoff[1]), ist aber in der Kälte gegen alkalische Permanganatlösung unempfindlich. Der im Spiropentan hinzugetretene zweite Ring wird auch von Permanganat in der Kälte gesprengt. Dieses gesteigert ungesättigte Verhalten war wohl der Hauptgrund für die Aufstellung der Vinyltrimethylenformel. Wie aber im Trimethylen, so ist auch die Ringspannung im Spiropentan nur ähnlich einer Äthylenbindung, denn außer der Bromaddition verlaufen die Ringsprengungen — namentlich durch Halogenwasserstoffsäuren — wenig glatt, so daß einheitliche Produkte oft kaum isoliert werden können. Er bleibt im Sonnenlicht unverändert. Immerhin ist es interessant zu sehen, wie nahe der Doppeldreiring dem Zweiring, d. h. der Äthylenbindung, schon steht.

Der Tetramethylenring ist bekanntlich sehr beständig, und seine Aufsprengung ist Perkin nur in einem Falle geglückt[2]). Das Hydroxytetramethylen (VIII.) gibt, mit Bromwasserstoff erhitzt, unter anderem 1.3-Dibrombutan.

$$\text{(VIII.)}\ \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ \vdots \qquad \vdots \\ CH_2-CH.OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2Br \quad CH_3 \\ \vdots \qquad\quad \vdots \\ CH_2 \text{---} CHBr \end{matrix}.$$

Zur Untersuchung des entsprechenden Doppelvierrings wurde Malonester mit dem Tetrabromhydrin des Pentaerythrits zu dem Tetracarbonsäureester (IX.) kondensiert:

$$\begin{matrix} Br.CH_2 \\ Br.CH_2 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CH_2.Br \\ CH_2.Br \end{matrix} + 2\,CH_2\!<\!\begin{matrix} COOR \\ COOR \end{matrix}$$

$$\longrightarrow \text{(IX.)}\ \begin{matrix} ROOC \\ ROOC \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} COOR \\ COOR \end{matrix}$$

$$\longrightarrow \text{(IXa.)}\ HOOC.HC\!<\!\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!>\!CH.COOH.$$

Die Ausbeuten sind wesentlich schlechter als bei der entsprechenden Entstehung des gewöhnlichen Vierrings. Die durch Kohlensäureabspaltung schließlich erhaltene Dicarbonsäure (IXa) ist indessen ein vollständiges Analogon zu der *R*-Tetramethylencarbonsäure, so daß auf ihre Konstitution nur indirekt aus der Struktur des Pentaerythrits, dessen Formel durch den Konstitutionsbeweis des Vinyltrimethylens nunmehr sicher festgestellt ist, und aus den Eigenschaften der Säure selbst geschlossen werden konnte. Diese ist nicht nur gegen Per-

[1]) Gustavson, Journ. für prakt. Chem. [2] **36**, 300 [1887]. Chlor wirkt substituierend. Diese Berichte **23**, Ref. 768 [1890].

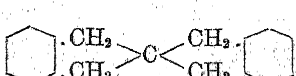
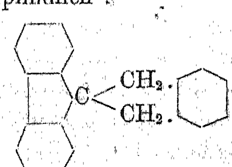
[2]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **65**, 951.

manganat und Brom beständig, sondern bleibt auch von konzentrierter Bromwasserstoffsäure bei 150° unangegriffen. Versuche, durch Kohlensäureabspaltung zum Kohlenwasserstoff selbst zu gelangen, waren ebenso ergebnislos wie die entsprechenden Versuche bei den *R*-Tetramethylencarbonsäuren.

Daß sich auch der heterocyclische Doppelvierring wesentlich schwieriger bildet wie der einfache, geht aus vergeblichen Versuchen hervor, aus dem Pentaerythrit mit Schwefelsäure oder aus dessen Dichlorhydrin mit Kali ein Dioxyd zu erhalten. Desgleichen entstehen aus Pentaerythrit-tetrabromhydrin, Toluolsulfamid und wäßrig-alkoholischer Natronlauge nur alkalilösliche Kondensationsprodukte, also ohne jede Doppelvierringbildung. Der Doppelvierring ist also hier ein Analogon zum gewöhnlichen Dreiring, bei dem die Sulfamidmethode ebenfalls versagt [1]).

Erst die Doppelfünfringe entstehen in glatter Reaktion, wie sich ja auch die einfachen Fünfringe unter allen hydrierten Ringen weitaus am leichtesten bilden. Kondensationsversuche des Pentaerythrit-tetrachlor- oder -bromhydrins mit Benzol und Aluminiumchlorid haben freilich auch hier nicht zum Ziele geführt, was an der trägen Reaktion liegt, die auch in der Siedehitze nach einem Tage kaum zur Hälfte beendet ist.

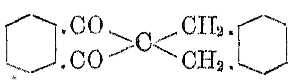
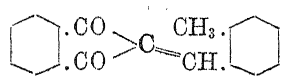
Die Ausbeuten zweier hierbei gewonnenen, schwach gelben Kohlenwasserstoffe waren aus begreiflichen Gründen zu schlecht, um Konstitutionsbeweise durch Abbau liefern zu können. Daß trotz der stimmenden Molekulargröße (ca. 220) ein Körper der Formel X kaum vorliegen kann, geht aus dem völlig verschiedenen chemischen Verhalten dieser Körper einerseits und dem durch Kondensation von Fluoren mit *o*-Xylylenbromid gewonnenen farblosen Körper XI andererseits hervor. Dieser Doppelring bildet sich in glatter Reaktion und gleicht in seinem chemischen Verhalten völlig dem i[illegible] Dibenzylfluoren, während die erwähnten gelblichen Ko[illegible]e gegen Alkalien wie gegen Säuren recht empfindlich s[illegible]

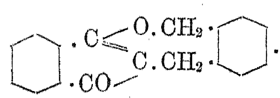
X.  XI. 

Daß aber gewisse Eigentümlichkeiten an solchen Doppelfünfringen zutage treten können, zeigt die intensiv gelbe Färbung eines aus

[1]) Curtis, C. Howard und W. Marckwald, diese Berichte 32, 204 [1899].

o-Xylylenbromid und Diketohydrinden gewonnenen Produkts XII. Daß hierbei nicht etwa eine Umlagerung in das *o*-Methylbenzaldiketohydrinden (XIII.) stattgefunden hat, wurde durch die Synthese dieses letzteren Produkts bewiesen. Die Färbung des Körpers XIII ist wesentlich schwächer, wie die von XII. Ersterer färbt konzentrierte Schwefelsäure gelb, letzterer violett. Eine Enolformel XIV für das Xylylendiketohydrinden ist ausgeschlossen, da dem farblosen Dioxim und dem braungelben Dihydrazon ein Körper der Formel XII zugrunde liegen muß.

XII.  XIII. 

XIV. 

Die eingangs erwähnten Verbindungen, das Meisersche 1.1-Tetramethylencyclohexan und der mit besonderer Leichtigkeit quantitativ sich bildende Diformalpentaerythrit, für den die Doppelringform durch die Konstitution des Spiropentans nun bewiesen ist, zeigen, daß die Untersuchung solcher gesättigter Doppelsechsringe kaum prinzipiell neues ergeben kann, so daß auf weitere Synthesen derartiger hydrierter Spirocyclane verzichtet wurde.

Experimentelles.

1.1-Äthylenglutarsäure (Formel VIIa).

I. 18.6 g Glutaconsäureester wurden in eine Auflösung von 3 g Natrium (nur etwas mehr wie ein Molekül) in 100 ccm absolutem Alkohol eingetragen und 18.8 g Äthylenbromid zugegeben. Die Lösung wurde in einer Selterwasserflasche auf dem Wasserbad 24 Stunden erhitzt, vom Bromnatrium abfiltriert und zur Entfernung von Alkohol, Äthylenbromid und Glutaconester bei 12 mm destilliert, bis die Temperatur auf 150° gestiegen war. In die alkoholische Lösung des nicht unzersetzt siedenden zurückbleibenden Öls (ca. 8 g) wurden in kleinen Portionen 10 g Natrium (anfangs unter Kühlung) eingetragen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde der Alkohol bei 30 mm abgesaugt, die Lösung angesäuert und ausgeäthert. Neben einer hochschmelzenden, schwerlöslichen Substanz hinterbleiben (aus Wasser umkrystallisiert) farblose Prismen. Schmp. 162°.

0.2222 g Sbst.: 0.4300 g CO_2, 0.1250 g H_2O.

$C_7H_{10}O_4$. Ber. C 53.16, H 6.41.

Gef. » 52.98, » 6.26.

Die Säure gibt unlösliche bezw. sehr schwer lösliche Kupfer- und Bariumsalze, die sich unscharf, ohne zu schmelzen, oberhalb 280° zersetzen.

II. 16 g Vinyltrimethylendibromid und 20 g Cyankalium wurden in 200 ccm 50-prozentigen Alkohols unter Zusatz von 2 g Jodkalium 3 Stunden gekocht. Das Nitril wurde von der wäßrigen Lösung durch Äther getrennt und bei 15 mm Druck destilliert. Es siedet so bei 145°.

0.1226 g Sbst.: 25.2 N (15°, 744 mm).

$C_7H_8N_2$. Ber. N 23.33. Gef. N 25.55.

Durch Verseifen mit Natronlauge wurde die Säure dargestellt. Prismen (aus Äther oder Wasser), Schmp. 162°. Mischprobe! Kupfer- und Bariumsalz wie oben.

0.3605 g Sbst.: 0.7345 g CO_2, 0.2138 g H_2O.

$C_7H_{10}O_4$. Ber. C 53.16, H 6.41.
Gef. » 53.05, » 6.56.

Spiroheptan-dicarbonsäure (Formel IXa, S. 3885).

40 g Pentaerythrit-tetrabromhydrin wurden in siedendem Amylalkohol gelöst und in Intervallen von je einem Tag viermal mit einer Auflösung von 2 g Natrium + 10 g Malonsäuremethylester in Amylalkohol versetzt. Nach dem viertägigen Sieden wurde der größte Teil des Amylalkohols mit Wasserdampf abgeblasen und das Öl drei Stunden mit alkoholischem Kali gekocht. Nach Entfernung des Alkohols wurde angesäuert und ausgeäthert. Da sich die Tetracarbonsäure nicht rein gewinnen ließ — sie hatte immer schon beim Freimachen teilweise Kohlensäure verloren — wurden die Ätherrückstände direkt destilliert und das Destillat aus Essigester umkrystallisiert. Schmp. 210°. Ausbeute 15—20 % der Theorie. Das Tetrajodhydrin[1]) gab keine wesentlich besseren Resultate, das Tetrachlorhydrin reagiert nicht. Die Säure wird von Silberoxyd in der Wärme vollständig zersetzt und bleibt von schmelzendem Kali unverändert.

0.2258 g Sbst.: 0.4860 g CO_2, 0.1330 g H_2O.

$C_9H_{12}O_4$. Ber. C 58.69, H 6.56.
Gef. » 58.76, » 6.50.

0.2595 g Sbst. brauchten zur Neutralisation 28.1 ccm $^1/_{10}$-*n*. Natronlauge. Ber. für die zweibasische Säure 28.2 ccm.

Die vier Chlorhydrine des Pentaerythrits.

Erhitzt man Pentaerythrit mit konzentrierter Salzsäure auf Temperaturen von 120—180°, so erhält man in wechselndem Verhältnis

[1]) Tollens und Wigand, Ann. d. Chem. 265, 331.

Gemenge von Mono-, Di- und Trichlorhydrin. Trennung ist möglich durch die Löslichkeitsverhältnisse. Nr. 1 löst sich in Wasser, 2 in Wasser und Benzol, 3 in Benzol und Petroläther. Das Tetrachlorhydrin entsteht aus dem Trichlorhydrin durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 150°. Es ist leicht flüchtig mit Wasserdampf und riecht campherartig.

		Schmp.	Kp_{12}.
1.	Monochlorhydrin	141°	190°
2.	Di- »	95°	160°
3.	Tri- »	80°	136°
4.	Tetra- »	97°	110°

Die Chlorbestimmungen ergaben

1. 0.2565 g Sbst.: 0.2370 g AgCl.
   $C_5H_{11}O_3Cl$. Ber. Cl 22.72. Gef. Cl 22.61.
2. 0.1820 g Sbst.: 0.3050 g AgCl.
   $C_5H_{10}O_2Cl_2$. Ber. Cl 41.04. Gef. Cl 41.00.
3. 0.3246 g Sbst.: 0.7320 g AgCl.
   $C_5H_9OCl_3$. Ber. Cl 55.50. Gef. Cl 55.30.
4. 0.1968 g Sbst.: 0.5465 g AgCl.
   $C_5H_8Cl_4$. Ber. Cl 67.62. Gef. Cl 67.94.

Das Dichlorhydrin gibt mit Kali destilliert nur hoch, auch im Vakuum unter Zersetzung siedende Produkte, das Trichlorhydrin glatt einen Dichloräther, aus dem aber Zinkstaub in Alkohol das Chlor nicht herausnimmt. Das Tetrachlorid (oder -bromid) lieferte nach dem Marckwald- (Hinsberg-)schen Verfahren, mit Toluolsulfamid und Natrium behandelt, nur alkalilösliche Produkte, die nicht weiter untersucht wurden.

Kondensationsversuche mit Pentaerythrit-tetrabromhydrin, Benzol und Aluminiumchlorid.

100 g Tetrabromid in 400 ccm Benzol wurden mit 200 g Aluminiumchlorid zwei Tage auf dem Wasserbad gekocht. Das Aluminiumchlorid war fast vollständig verschwunden. Das Reaktionsprodukt wurde auf Eis gegossen und bei 12 mm Druck — einmal auch im absoluten Vakuum, aber ohne daß dadurch ein Vorteil erzielt wurde — fraktioniert. Fraktion 140—170° enthielt u. a. ein paar Gramm Diphenyl und Ausgangsmaterial. Aus den Fraktionen 170—215° und 215—235° fallen mit alkoholischer Pikrinsäure je ca. 15 g dunkelrote Pikrate aus. Die erste Portion gibt, mit Bicarbonat zerlegt und in Petroläther aufgenommen, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol grünlichgelbe Krystalle. Schmp. 80°, die zweite 1. einen stärker gefärbten Kohlenwasserstoff, Schmp. 148°, und 2. einen ganz schwach gelben mit starker Fluorescenz. Blättchen. Schmp. 161°.

Von 2 gaben

0.1095 g Sbst.: 0.3780 g CO_2, 0.0605 g H_2O, d. h. C = 94.16, H = 6.40.

Sein dunkelrotes Pikrat, Schmp. 150—151° (unter Zersetzung), ergab

0.1453 g Sbst.: 15.5 ccm N (12°, 755 mm), d. i. 12.60 % N,

das ergibt für 2 Mol. Pikrinsäure + 1 Mol. Kohlenwasserstoff (bei den Eigenschaften des letzteren die einzig mögliche Kombination[1])) ein Molekulargewicht ca. 215. Der Kohlenwasserstoff färbt sich namentlich in alkalischer Lösung rasch schwarz. Versuche, die Ausbeute zu steigern, z. B. durch Verdünnen des Benzols mit Schwefelkohlenstoff ergab keine Spur der genannten Körper, sondern nur erhebliche Mengen Thiobenzophenon neben anderen schwefelhaltigen Substanzen, was meines Wissens bei solchen Reaktionen noch nicht beobachtet worden ist.

Xylylenfluoren (Formel XI)

wurde ganz analog wie das Dibenzylfluoren durch 8-stündiges Erhitzen von Fluoren + *o*-Xylylenbromid mit überschüssigem Ätzkali auf 230° erhalten. Aus der ätherischen Lösung krystallisieren farblose, stark lichtbrechende Nadeln. Schmp. 220°.

0.1018 g Sbst.: 0.3510 g CO_2, 0.055 g H_2O.

$C_{21}H_{16}$. Ber. C 94.03, H 5.97.
Gef. » 94.03, » 6.00.

Der Körper ist gegen Alkalien, sowie gegen Säuren auch bei höheren Temperaturen vollkommen beständig.

Xylylendiketohydrinden (Formel XII).

8 g *o*-Xylylenbromid + 4.4 g Diketohydrinden wurden in 30 g Essigester gelöst und dazu 1.9 g Natrium in 30 g absolutem Alkohol in zwei Portionen rasch nach einander zugegeben und nach Abfiltrieren vom Bromnatrium die Lösungsmittel im Vakuum abgesaugt. Der Rückstand wurde in 200 ccm Äther aufgenommen, von etwas polymerem Produkt abfiltriert und auf ca. 20 ccm eingedampft. Es krystallisieren 2 g völlig reiner, intensiv gelber Nadeln, Schmp. 150°, aus. In Alkalien ist der Körper in der Kälte unlöslich, in der Wärme zersetzt er sich. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit (infolge von Zersetzung bald verschwindender) violetter Farbe.

0.1983 g Sbst.: 0.5987 g CO_2, 0.0832 g H_2O.

$C_{17}H_{12}O_2$. Ber. C 82.29, H 4.84.
Gef. » 82.34, » 4.66.

Der Körper verwandelt sich beim Kochen in alkoholischer Lösung in ein schwer lösliches, gelbes, polymeres Produkt, Schmp. 245°, unter Zersetzung. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rotgelb.

---

[1]) Da der Kohlenwasserstoff bei etwa 220° (10 mm) siedet — also ein Molekulargewicht ca. 108 — mit einem Mol. Pikrinsäure — zu klein, und eines von ca. 320 (mit 3 Mol. Pikrinsäure) zu groß ist.

0.1766 g Sbst.: 0.5334 g CO_2, 0.0733 g H_2O.
$[C_{17}H_{12}O_2]_x$. Ber. C 82.29, H 4.84.
Gef. » 82.37, » 4.61.

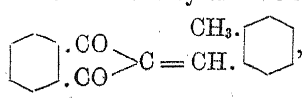
Der tiefschmelzende Körper gibt ein Dioxim — aus wäßrigem Alkohol fast farblose Krystalle, Schmp. 215° — und in Essigester + essigsaurem Phenylhydrazin neben einander ein gelbes Monohydrazon, Schmp. 177°, und ein braunes Dihydrazon, Schmp. 225°.

Dioxim: 0.0932 g Sbst.: 8.0 ccm (15°, 760 mm).
$C_{17}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 10.07. Gef. N 10.07.

Monohydrazon: 0.1425 g Sbst.: 10.2 ccm N (15°, 760 mm).
$C_{23}H_{18}ON_2$. Ber. N 8.28. Gef. N 8.38.

Dihydrazon: 0.2112 g Sbst.: 23.5 ccm N (15°, 760 mm).
$C_{29}H_{24}N_4$. Ber. N 13.08. Gef. N 12.97.

Das *o*-Methylbenzal-diketohydrinden,



entsteht völlig analog wie das Benzaldiketohydrinden. Schwach gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmp. 156°. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure gelb, und zeigt keine Neigung zur Polymerisation wie das Xylyldiketohydrinden.

0.1404 g Sbst.: 0.4240 g CO_2, 0.0632 g H_2O.
$C_{17}H_{12}O_2$. Ber. C 82.29, H 4.84.
Gef. » 82.37, » 5.00.

Straßburg i/E., Chemisches Institut der Universität.

---

558. H. Fecht: Über die *p*-Amidocinnamyliden-essigsäure.

(Eingegangen am 31. Juli 1907.)

Die *o*-Amidocinnamyliden-essigsäure wurde vor längerer Zeit[1]) in der Hoffnung dargestellt, durch Wasserabspaltung ein inneres Anhydrid zu gewinnen. Es wurde indessen mit Essigsäureanhydrid nur ein Acetylderivat erhalten. Die von mir analog bereitete *para*-Säure verhält sich ähnlich. Sie gibt wie die *ortho*-Säure nur ein fast farbloses Acetylprodukt, und eine intramolekulare Wasserabspaltung konnte unter keinen Bedingungen beobachtet werden. Dagegen besitzt die *para*-Säure eine ausgesprochene Neigung zur Bildung von

---

[1]) Diehl, Einhorn, diese Berichte **18**, 2322 [1885].

Farbsalzen, eine Neigung, die in der *ortho*-Reihe — wenn überhaupt — nur schwach vorhanden ist.

Die *para*-Säure wurde analog wie die *ortho*-Säure durch Reduktion der Nitrosäure in ammoniakalischer Lösung mit Eisenoxydulsalz bereitet. Beim Eindampfen der ammoniakalischen Lösung bildet sich neben der normalen freien Säure leicht ein ähnliches, amorphes, wasserunlösliches, dunkelrotes Produkt, wie es bei der *ortho*-Säure beobachtet worden ist[1]). Dort wurde es als Ammoniumsalz angesprochen. Daß es sich nicht um normale Ammoniumsalze handelt, zeigt die intensive Farbe — die normalen Salze sind schwach gefärbt — und die Unlöslichkeit in Wasser im Gegensatz zu den gewöhnlichen Salzen mit Alkalien. Bei der *o*-Cinnamylidenmalonsäure konnte ich ein solches Produkt isolieren. Die rotgelben, in Wasser sehr leicht löslichen Krystalle stellen hier ein saures Ammoniumsalz dar, das zwei Moleküle Krystallwasser enthält, die ihm aber ohne Zersetzung nicht entzogen werden konnten. Die verdünnte wäßrige Lösung des Körpers wird durch einen Tropfen Essigsäure vollständig, durch einen Tropfen Ammoniak fast vollständig entfärbt. Die Wasserlöslichkeit verdankt der Körper offenbar der Salzbildung mit der zweiten Carboxylgruppe. In saurer Lösung besteht also in der *ortho*-Reihe keine Neigung zur Bildung von Farbsalzen.

Dagegen löst sich die *p*-Amidocinnamyliden-essigsäure — ebenso wie der hieraus dargestellte *p*-Dimethylamidocinnamyliden-essigsäure-methylester — in Essigsäure oder alkoholischer Salzsäure tiefrot, in mineralsaurer, wäßriger Lösung hellgelb. Aus der gelben, salzsauren Lösung krystallisieren weinrote — beim Methylester und der Dicarbonsäure bläulichrote — salzsaure Salze aus. Die tiefrote, wäßrige Lösung der salzsauren Salze wird auf Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat in der Kälte fast momentan entfärbt. Es krystallisiert ein zwei Mol. Krystallwasser enthaltendes, farbloses, salzsaures Salz einer isomeren Säure aus. Kocht man deren Lösung, so fällt, falls keine überschüssige Salzsäure zugegen ist, die intensiv gelbe, isomere, freie Amidosäure aus. Sie sei β-Säure im Gegensatz zur ursprünglichen α-Säure genannt. Die β-Säure löst sich in Alkalien hellgelb, in Mineralsäuren farblos, in Essigsäure gelb. Aus der salzsauren Lösung fällt in der Kälte, wenn kein Hydroxylamin zugegen ist, ein in Nadeln krystallisierendes, farbloses, salzsaures Salz ohne Krystallwassergehalt aus. Ist Hydroxylamin zugegen, so kommen auch nach längerem Kochen immer wieder die zwei Mol. Wasser enthaltenden, stark lichtbrechenden Blättchen, die ihr Krystallwasser bei 80° im Vakuum leicht abgeben. Kocht man die β-Säure bei Gegenwart von Hydroxyl-

1) loc. cit.

amin in verdünnt-essigsaurer Lösung, so spaltet sie Kohlensäure ab, kocht man sie dagegen in salzsaurer Lösung ohne Hydroxylaminzusatz, so färbt sich die Lösung rasch gelb, und es krystallisieren wieder die weinroten Salze der α-Säure aus. Beim Ester ist das Kochen nicht erforderlich. Es genügt ein längeres Stehen in der Kälte. Mit Essigsäureanhydrid geben α- und β-Säure das gleiche, fast farblose Acetylderivat. Die Umlagerung der α- in die β-Säure gelingt mit verschiedenen Ketonreagenzien.

Brom im Sonnenlicht ist wirkungslos, ebenso Ammoniak oder andere primäre oder tertiäre Basen. Dagegen entfärben Phenylhydrazin, Amidoguanidin, Semicarbazid und Hydroxylamin fast momentan die tiefrote Lösung der salzsauren Salze.

Die *para-* oder *ortho*-Amidozimtsäure zeigt keine derartigen Reaktionen.

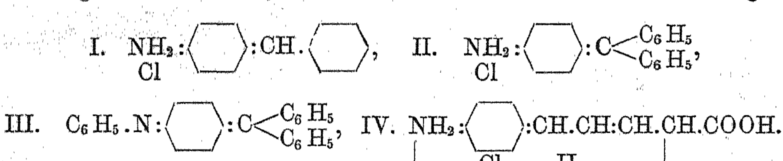
Zur Deutung der genannten Erscheinungen vergleiche die nächste Abhandlung.

---

559. H. Fecht: Über Chinonbildung. Ein Beitrag zur Konstitutionsfrage der Triphenylmethanfarbstoffe.

(Eingegangen am 31. Juli 1907.)

Der Benzolring neigt zu einer *p*- (in geringerem Maß auch *o*-) chinoiden Atombindung, wenn in *p*-(bezw. *o*-)Stellung zwei zur Doppelbindung mit Kohlenstoff befähigte Elemente stehen. Die Neigung nimmt in dem Maße zu, in welchem die beiden Elemente mit Äthylenbindungen belastet sind[1]). Von den drei untenstehenden Verbindungen



konnten bei I[2]) die Farbsalze nur in Lösung, bei II[3]) in fester Form, bei III[4]) dagegen leicht die freie Anhydrobase selbst dargestellt werden. Eine aliphatische Doppelbindung wirkt wesentlich stärker, wie ein

---

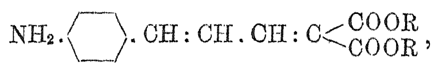
[1]) Von der ähnlichen Wirkung der Halogene sehe ich hier ab.

[2]) Kippenberg, diese Berichte **30**, 1136 [1897].

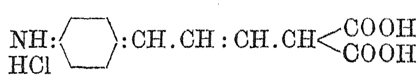
[3]) v. Baeyer, diese Berichte **37**, 597 [1904].

[4]) v. Bandrowsky, Monatsh. f. Chem. **9**, 133.

Phenylrest[1]). Die *p*-Amidocinnamyliden-essigsäure[2]) (IV.) erscheint daher als Analogon zu II, wobei die Salzbildung als Addition, wie in IV angedeutet aufzufassen ist[3]). In beiden Fällen haben wir die wenig beständigen, aber isolierbaren roten Salze. Die Carboxylgruppe in IV wirkt dabei kaum merkbar auxochrom[4]). Der in alkalischer Lösung vorhandene starke Unterschied[5]) zwischen der Farbe der Mono- und der der Dicarbonsäure V verschwindet in den Farbsalzen vollständig,

V. 

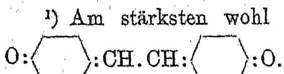
da die in alkalischer Lösung die tiefe Farbe der Dicarbonsäure bestimmende Atomgruppierung $:C<^{CO.}_{CO.}$ in der chinoiden Form VI:

VI. 

nicht mehr vorhanden ist.

Um für das Gesagte weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, wurden die in der Tabelle auf S. 3895 angeführten Substanzen 1—5 ebenfalls auf ihre Neigung zur Chinonbildung geprüft. Nr. 1 ist das bekannte Dimethylaminobenzophenon, 2 die hieraus mit $CH_3.MgJ$ von mir zum Vergleich dargestellte Methylenanhydrobase, 3 der in voranstehender Abhandlung beschriebene Dimethylamidocinnamyliden-essigsäuremethylester, 4 das Benzal-*p*-dimethylamidoacetophenon (vergl. das Experimentelle), 5 das Michlersche Keton und 6 das hieraus analog wie 2 gewonnene Methylenderivat, das in seiner Oxydationsstufe dem Tetramethyldiamidodiphenylcarbinol entspricht und in seinen Reaktionen diesem auch zum Verwechseln gleicht. Die Lösung der Substanzen in Essigsäureanhydrid + Spur Schwefelsäure wurde als günstigste Bedingung für die Bildung der Farbsalze gefunden[6]). Die Farbe verschwindet, wenn etwas zu viel Schwefelsäure zugegeben wird, kann dann aber durch Zusatz von Natriumacetat wieder hervorgerufen werden. Es muß da-

---

[1]) Am stärksten wohl der Methylenchinonrest wie im Stilbenchinon  Zincke, Ann. d. Chem **325**, 11; **335**, 157.

[2]) Vergl. voranstehende Abhandlung.

[3]) Die α- und β-Form werden wohl am besten als Stereoisomere gedacht.

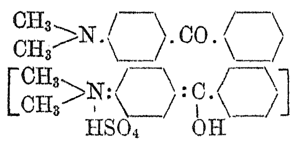
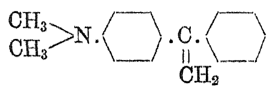
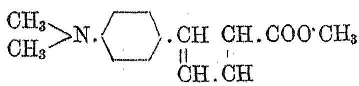
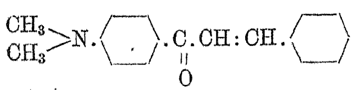
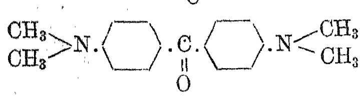
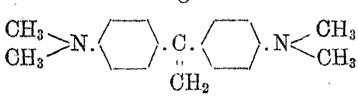
[4]) Das durch Kohlensäure-Abspaltung aus der Säure gewonnene Amin konnte noch nicht krystallisiert erhalten werden; es zeigt aber dieselbe Farbreaktion wie die Säure.

[5]) Vergleiche voranstehende Abhandlung.

[6]) Unvollständiger finden die Umlagerungen teilweise auch schon in alkoholischer Salzsäure und noch unvollständiger in Essigsäure statt.

bei natürlich der Stickstoff zweifach methyliert sein, da sonst Acetylderivate entstehen, die keine Farbreaktion mehr geben.

Tabelle.

	Substanz	Farbe in Essigsäureanhydrid + Spur H_2SO_4 [1])	Farbe in verdünnter Salzsäure
1		schwach gelb	farblos
2		orange	schwach gelb.
3		rot	gelb
4		rot	gelb
5		tiefblaurot	gelb
6		blaugrün	gelb

Die Farbsalze von 2, 4, 5 und 6 konnte ich nur in Lösung, die von 3 dagegen in fester Form erhalten, da die aliphatische Äthylenbindung eben stärker chinonbildend, wenn auch schwächer färbend wirkt, wie der Dimethylanilinrest, und die Salze der Oxydationsstufe von 1, 4 und 5 eine geringere Beständigkeit haben, wie die der Oxydationsstufe 2, 3 und 6; immerhin löst sich 4 auch schon in alkoholischer Salzsäure mit roter Farbe.

Die zunächst auffallende Erscheinung, daß 2 und 6 tiefere Färbungen geben, wie 1 und 5, kann vielleicht so erklärt werden, daß die Umlagerungen bei 2 und 6 quantitativ, bei 1 und 5 nur unvollständig stattfinden, wie sich z. B. 3 in Eisessig gelbrot (Gemenge von chinoider und nicht chinoider Form), in alkoholischer Salzsäure und vor allem in Essigsäureanhydrid + Schwefelsäure blaustichig rot löst.

[1]) Acetylchlorid an Stelle von Schwefelsäure gibt mit Ausnahme von 2, das kaum gefärbt wird, dieselben Erscheinungen.

Die Gegenwart auxochromer Amidogruppen scheint ohne wesentlichen Einfluß auf die Neigung zur Chinonbildung zu sein. In überschüssiger Mineralsäure ist 5 und 6 ebensowenig chinoid wie 1 und 2, während Aminotriphenylcarbinol unter diesen Bedingungen ebenso zur Chinonform neigt wie Malachitgrün oder Krystallviolett. Die hellgelbe Farbe der Salze von 5 und 6 ist wohl der durch die Auxochrome gesteigerten Wirkung der gekreuzten Doppelbindungen der nicht chinoiden Formen zuzuschreiben. Daß die Amidogruppen, wenigstens unter Umständen, auch in Salzform, sogar verstärkt auxochrom wirken können, zeigen z. B. die amidierten Phenazine und die Safranine, wo die Farbe mit zunehmender Absättigung der Amidogruppen mit Säureresten von gelb oder rotviolett durch blau zum grün geht. Beim Krystallviolett ist die Erscheinung nicht so durchsichtig (und läßt bekanntlich auch eine andere Deutung zu), da grün (zweisäuriges Salz) am Ende der Farbskala steht, und der Umschlag in gelb (dreisäuriges Salz) nichts beweist.

Da sich *o*-Chinone schwerer bilden wie *p*-Chinone, so ist es verständlich, daß schon Essigsäure die Rückverwandlung [1]) der roten Form der *o*-Cinnamylidenmalonsäure in die Benzolform bewirkt, ähnlich wie bei den Farbsalzen des *o*-Amidotriphenylcarbinols [2]), die sich auch schon in schwach essigsaurer Lösung in das Carbinol zurückverwandeln, und die im Gegensatz zu den entsprechenden *p*-Derivaten nicht isoliert werden konnten.

Bei der *o*- oder *p*-Amidozimtsäure [1]) endlich treten keinerlei derartige Erscheinungen auf, da hier in der chinoiden Form die erwähnten notwendigen Äthylengruppen ganz fehlen.

Ich habe hier durchweg die Farbsalz- und die Chinonbildung als notwendig zusammengehörig betrachtet.

Eine Diskussion der Carboniumformeln scheint nämlich hier nicht mehr nötig, da Baeyer selbst vor kurzem auf die Aufstellung solcher Formeln für derartige Körper verzichtet hat [3]).

Die Fähigkeit der Farbsalzbildung verschwindet, sobald die Stickstoffatome nicht mehr zwei Valenzen zur Chinonbildung abgeben können.

Acetyl-*p*-cinnamylidenessigsäure, sowie die aus dem Michlerschen Keton dargestellte diquartäre Ammoniumbase in Form ihres Acetats (das Jodid verwischt in Folge der durch Jod veranlaßten Färbung [4])

[1]) Siehe voranstehende Abhandlung.

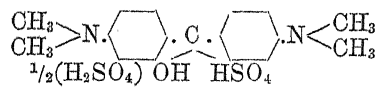
[2]) v. Baeyer, diese Berichte **37**, 3197 [1904].

[3]) Adolf v. Baeyer, diese Berichte **40**, 3087 [1907].

[4]) Vergl. Decker, diese Berichte **37**, 2938 [1904].

die Erscheinung), bleiben in Essigsäureanhydrid + Schwefelsäure vollständig farblos.

Eine Formel VII aber für das Farbsalz 4 der Tabelle[1]) ist nach

VII. 

seiner Bildungsweise, verglichen mit den von Straus[2]) am Dibenzalaceton gemachten Erfahrungen, ausgeschlossen. Hier muß also ein chinoider Körper vorliegen[3]).

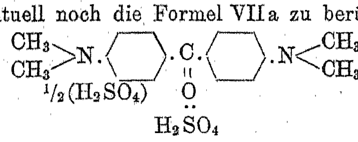
Die labilen Säureadditionsprodukte des Dibenzalacetons und Triphenylmethans — mindestens ebenso aber auch viele unerklärbaren Farbenumschläge in der Reihe der eigentlichen Triphenylmethanfarbstoffe — zwingen uns allerdings, neue Valenzbegriffe zu suchen. Die Carboniumvalenz, die hier noch Anwendung findet, scheint mir aber dabei noch kein Fortschritt gegenüber unseren bisherigen Formeln zu bedeuten. Bei den labilen Produkten des Triphenylcarbinols rückt offenbar die Farbe einfach durch die auxochrome Wirkung des Schwefelsäurerestes allmählich in das sichtbare Spektrum. Die Annahme einer chinoiden Umlagerung ist hier unnötig[4]). Bei dem eigentlichen Farbstoffen erscheint aber auch eine Art Potenzgesetz[5]) als notwendige Folge der Chinonbildung, da dadurch die Substituenten in ein System konjugierter Doppelbindungen zu stehen kommen und sich verstärken können[6]), während beim gewöhnlichen Triphenylmethan das System durch den zentralen Methanrest unter-

---

[1]) Ich hoffe, an verwandten Verbindungen die noch unbekannten Farbsalze dieser Oxydationsstufe isolieren zu können.

[2]) F. Straus und F. Caspari, diese Berichte **40**, 2694 [1907].

[3]) Es wäre nur eventuell noch die Formel VIIa zu berücksichtigen; vgl.

VIIa. 

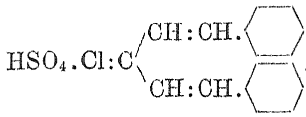
hierzu die folgenden Ausführungen. Am Stickstoff muß jedenfalls ein Säurerest stehen, da das Michlersche Keton in schwach mineralsaurer Lösung nicht hydrolysiert wird.

[4]) Ebenso entstehen aus dem farblosen Benzol der schwach gelbe Zimtaldehyd und die leuchtend gelbe Cinnamyliden-essigsäure.

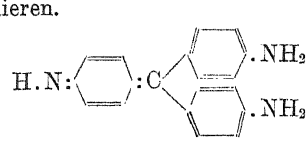
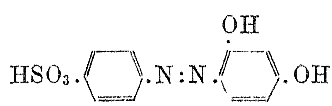
[5]) Baeyer und Villiger, diese Berichte **35**, 3021 [1902].

[6]) Allgemein (im einfachsten Fall) reagiert eine Verbindung $R_1.R_2:R_3.R_4$ ähnlich wie $R_1.R_4$ (Thiele, Ann. d. Chem. **306**, 87), IX ist eine Base fast so stark wie NH_3, X eine Säure fast so stark wie H_2SO_4.

brochen ist[1]). Formuliert man die stark gefärbten Produkte des Dibenzalacetonchlorids wie VIII, so wäre das Radikal :C:Cl. ein etwa

VIII. 

ebenso starkes Chromophor wie :C:S, was nichts Befremdendes hätte. Verbindungen aber wie die Doppelsalze des *p*-Trichlortriphenylcarbinolchlorids mit Eisenchlorid oder das *mono*- oder *bis*-Hydrochlorid des Dibenzalacetons valenzchemisch zu formulieren, ist mit der Carboniumvalenz genau so unmöglich wie mit unseren bisherigen Formeln[2]). Es hat daher auch kaum viel Zweck, für ähnliche Verbindungen, z. B. durch Annahme vierwertigen Sauerstoffs, Formeln zu konstruieren.

IX.  , X. 

Experimentelles.

p-Amidocinnamyliden-essigsäure.

Zur Darstellung des *p*-Nitrozimtaldehyds kann man entweder Zimtaldehyd nitrieren oder (wesentlich besser) *p*-Nitrobenzaldehyd mit Acetaldehyd kondensieren.

Zur Emulsion von 50 g *p*-Nitro-benzaldehyd in ca. 100 g Acetaldehyd wurde unter guter Eiskühlung und kräftigem Schütteln tropfenweise 25-proz. methylalkoholische Kalilauge zugegeben, bis alles in Lösung gegangen war. In die noch hellbraune Lösung wurde Essigsäureanhydrid gegossen, der Acetaldehyd weggekocht, das Ganze in Wasser gegossen und unter Zusatz von Salzsäure eine halbe Stunde im Sieden erhalten. Der Krystallbrei, aus Alkohol umkrystallisiert, liefert ca. 40—45 g reinen *p*-Nitrozimtaldehyd.

Bei der Darstellung der Nitrocinnamyliden-essigsäure liefert die Perkinsche Reaktion Ausbeuten bis 60 %, wenn man den Aldehyd (30 g) in kleinen Portionen in das siedende, mit ca. 30 g frisch geschmolzenem, gepulvertem Natriumacetat versetzte Acetanhydrid (200 g) einträgt[3]) und das Reaktionsprodukt gut mit Sodalösung aus-

---

[1]) Vergl. hierzu auch Willstätter, diese Berichte **39**, 3483 [1906].

[2]) F. Straus und F. Caspari, diese Berichte **40**, 2697 [1907].

[3]) Nach einer Privatmitteilung von Prof. Thiele werden die Ausbeuten bei der Perkinschen Reaktion in vielen Fällen, z. B. bei Cinnamenylacrylsäure, sehr verbessert, wenn man den Aldehyd allmählich zutropfen läßt. Vergl. auch Ann. d. Chem. **306**, 199.

kocht. Die Amidosäure wurde aus der Nitrosäure — zur Reinigung der Nitrosäure genügt es, wenn man sie mit Alkohol, in dem sie auch in der Hitze fast unlöslich ist, auskocht — durch Reduktion mit der berechneten Menge Ferrosulfat in überschüssigem Ammoniak erhalten. Die freie Säure fällt aus der filtrierten gelben Lösung beim schwachen Ansäuern mit Essigsäure krystallisiert aus. Bräunlichgelbe Nadeln aus Wasser oder Alkohol, Schmelzpunkt gegen 200° unter Zersetzung (α-Säure). Kocht man die Säure in wäßriger Emulsion mit Hydroxylaminchlorhydrat, so färbt sie sich leuchtend gelb (β-Säure). Aus Wasser umkrystallisiert, Schmelzpunkt gegen 200°, unter Zersetzung wie die α-Säure. In Essigsäure oder alkoholischer Salzsäure löst sich die α-Säure blutrot, die β-Säure gelb. Die roten Salze der α-Säure fallen beim Verdünnen der essigsauren Lösung mit Salzsäure aus. Schmelzpunkt gegen 260° unter Zersetzung. Das farblose, salzsaure Salz der β-Säure wird am besten durch Übersättigen der ammoniakalischen Lösung der β-Säure mit Salzsäure und Kühlen der Lösung erhalten. Erwärmt sich die Lösung zu sehr, so sind immer schon Spuren der rötlichen Salze beigemengt. Das völlig farblose Salz zersetzt sich ebenso wie das rote sehr unscharf zwischen 250° und 260°.

Versetzt man die mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung des roten Salzes mit Hydroxylamin- oder Semicarbazidchlorhydrat, so entfärbt sich die Lösung momentan, und es fällt in stark lichtbrechenden, schimmernden Blättchen ein zwei Moleküle Krystallwasser enthaltendes, farbloses Salz aus, das sich in Gegenwart von Hydroxylamin oder Semicarbazid aus verdünnter Salzsäure umkrystallisieren läßt und im Vakuum bei 80° in einer Stunde das Wasser vollständig abgibt, ohne sich zu zersetzen. Phenylhydrazin entfärbt die rote Lösung der α-Säure in Essigsäure auch; es fällt aber nichts aus, da das Acetat der β-Säure leicht löslich ist. Bei Verwendung von Amidoguanidinnitrat wurde nur das normale, wasserfreie, farblose Nitrat der β-Säure erhalten. Die Ketonreagenzien müssen immer im Überschuß vorhanden sein, da sonst nicht völlige Entfärbung eintritt. Bisulfit ist wirkungslos, dagegen entfärbt auch schweflige Säure.

α-Säure.

0.1665 g Sbst.: 0.4215 g CO_2, 0.0845 g H_2O. — 0.2407 g Sbst.: 15.5 ccm N (15°, 756 mm).

$C_{11}H_{11}O_2N$. Ber. C 69.84, H 5.82, N 7.41.
Gef. » 69.46, » 5.70, » 7.50.

Rotes salzsaures Salz.

0.1630 g Sbst.: 0.3492 g CO_2, 0.0785 g H_2O. — 0.1055 g Sbst.: 5.8 ccm N (15°, 756 mm). — 0.111 g Sbst.: 0.069 g AgCl.

$C_{11}H_{12}O_2NCl$. Ber. C 58.66, H 5.33, N 6.22, Cl 15.56.
Gef. » 54.43, » 5.35, » 6.40, » 15.20.

β-Säure.

0.1407 g Sbst.: 0.3608 g CO_2, 0.071 g H_2O.

$C_{11}H_{11}O_2N$. Ber. C 69.84, H 5.82.
Gef. » 69.93, » 5.69.

Farbloses Nitrat.

0.1903 g Sbst.: 0.3650 g CO_2, 0.0845 g H_2O. — 0.2258 g Sbst.: 22.5 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{11}H_{12}O_5N_2$. Ber. C 52.4, H 4.80, N 11.13.
Gef. » 52.4, » 4.90, » 11.32.

Farbloses salzsaures Salz.

0.1407 g Sbst.: 0.302 g CO_2, 0.0672 g H_2O.

$C_{11}H_{12}O_2NCl$. Ber. C 58.66, H 5.33.
Gef. » 58.63, » 5.36.

Farbloses Salzsäuresalz mit $2H_2O$ (aus Hydroxylaminchlorhydratlösung).

0.1225 g Sbst.: 0.2280 g CO_2, 0.0700 g H_2O. — 0.1115 g Sbst.: 0.061 g AgCl. — 0.1780 g Sbst.: 8.4 ccm N (15°, 756 mm).

$C_{11}H_{12}O_2NCl.2H_2O$. Ber. C 50.62, H 6.13, N 5.36, Cl 13.41.
Gef. » 50.77, » 6.35, » 5.54, » 13.39.

0.2145 g Sbst. verloren 0.290 g (Wasser).

Ber. H_2O 13.41. Gef. H_2O 13.52.

0.1200 g getrocknete Sbst.: 0.2587 g CO_2, 0.0055 g H_2O.

Gef. C 58.79, H 5.05.

α- und β-Säure geben dasselbe fast farblose Acetylderivat, Schmelzpunkt gegen 265° unter Zersetzung.

0.1383 g Sbst.: 0.3415 g CO_2, 0.0745 g H_2O.

$C_{13}H_{13}O_3N$. Ber. C 67.53, H 5.63.
Gef. » 67.34, » 5.98.

Die Methylester der α- und β-Säure entstehen beim Übergießen der freien Säure mit ätherischer Diazomethanlösung. Sie haben, aus Benzol umkrystallisiert, dieselben Farben wie die Säuren und schmelzen beide bei 145—146°. Versetzt man die benzolische Lösung des α-Esters mit alkoholischer Salzsäure, so fällt das Salz in blauroten Nadeln aus. Das salzsaure Salz des β-Esters ist nur in Gegenwart von etwas Hydroxylamin ganz farblos zu erhalten. Läßt man es in der Kälte mit Salzsäure emulgiert stehen, so färbt es sich bald rot.

α-Ester.

0.1370 g Sbst.: 0.3555 g CO_2, 0.0820 g H_2O.

$C_{12}H_{13}O_2N$. Ber. C 70.93, H 6.40.
Gef. » 70.80, » 6.68.

β-Ester.

0.1560 g Sbst.: 0.4065 g CO_2, 0.0954 g H_2O.

Gef. C 71.03, H 6.79.

Der α-Ester wurde in ätherischer Lösung mit Jodmethyl geschüttelt, aus dem roten, jodwasserstoffsauren Salz die Base mit Soda frei gemacht, abermals mit Jodmethyl behandelt und die tertiäre Base aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 142°. Die Farben der freien Base, sowie die ihrer Farbsalze sind genau dieselben wie die der nicht methylierten Amidosäure.

0.1504 g Sbst.: 0.4026 g CO_2, 0.1015 g H_2O.

$C_{14}H_{17}O_2N$. Ber. C 72.73, H 7.32.
Gef. » 73.01, » 7.49.

o- und *p*-Amidocinnamyliden-malonsäure.

Die Darstellung aus den Nitrosäuren ist ganz analog der Gewinnung der *p*-Amidocinnamyliden-essigsäure.

o-Amidosäure, orangegelbe Nadeln. Schmp. 175°. *p*-Amidosäure, braune Nadeln. Schmp. 190°. Die *o*-Säure gibt keine sauren Farbsalzlösungen. Die *p*-Säure verhält sich genau wie entsprechende Essigsäure, nur ist ihre essigsaure Lösung schwächer gefärbt. Beim Ansäuern der ammoniakalischen Lösung fällt zunächst ein sehr schwer lösliches (braun)rotes Ammoniumsalz, vermischt mit wenig freier Säure, aus, das sich am besten durch Kochen mit wenig Eisessig in die ebenfalls sehr schwer lösliche reine Säure umwandeln läßt.

p-Säure.

0.1830 g Sbst.: 0.4105 g CO_2, 0.0780 H_2O.

$C_{12}H_{11}O_4N$. Ber. C 61.28, H 4.68.
Gef. » 61.18, » 4.62.

o-Säure.

0.2004 g Sbst.: 0.4482 g CO_2, 0.0812 g H_2O.

$C_{12}H_{11}O_4N$. Ber. C 61.28, H 4.68.
Gef. » 60.99, » 4.50.

Das saure Ammoniumsalz der *o*-Amidocinnamyliden-malonsäure wurde erhalten durch Eindampfen einer ca. 20 g der Amidosäure enthaltenden Lösung mit Ammoniak im Vakuum und Aufnehmen des öligen Rückstandes mit ca. 20—30 g Wasser unter Zusatz von 1—2 Tropfen Essigsäure. Orangegelbe Nadeln, die beim Trocknen orangerot werden und sich im Vakuum bei 90° unter Aufkochen zersetzen.

0.1575 g Sbst.: 0.2920 g CO_2, 0.0890 g H_2O. — 0.1245 g Sbst.: 10.8 ccm N (15°, 744 mm).

$C_{12}H_{18}N_2O_4$. Ber. C 50.35, H 6.29, N 9.80.
Gef. » 50.56, » 6.24, » 10.12.

Das *asymm.* p-Dimethylamido- (und p-Tetramethyldiamido-) diphenyläthylen

erhält man fast quantitativ, wenn man p-Dimethylamidobenzophenon (bezw. das Michlersche Keton) in benzolischer Lösung in die ätherische Lösung von Methylmagnesiumjodid in molekularen Mengen einträgt. Das beim Ansäuern zunächst erhaltene Carbinol ist ein Öl, das gegen 130° Wasser verliert und unter 14 mm Druck bei 202° unzersetzt siedet. Die farblose Anhydrobase schmilzt bei 56°. Das aus dem Michler-Keton entsprechend gewonnene Carbinol krystallisiert aus Alkohol oder Benzol und Petroläther in farblosen Nadeln. Schmp. 152°. Beim Erhitzen verliert es Wasser. Der Anhydrokörper siedet unzersetzt bei 250° (12 mm) und krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln. Schmp. 124°. Er löst sich ebenso wie sein Carbinol in Essigsäure blau, in Mineralsäuren gelblich, genau wie das dem Michler-Keton entsprechende Carbinol. Es wird ebenso wie das Michler-Keton und das p-Dimethylamido-diphenyläthylen aus der gefärbten Essigsäureanhydrid- + Schwefelsäurelösung unverändert wieder gewonnen, wenn man das Anhydrid mit Wasser zersetzt.

p-Dimethylamido-diphenyläthylen.

0.2728 g Sbst.: 0.8597 g CO_2, 0.1850 g H_2O.

$C_{16}H_{17}N$. Ber. C 86.09, H 7.62.
Gef. » 85.82, » 7.59.

Tetramethyldiamido-diphenyläthylencarbinol.

0.2772 g Sbst.: 0.775 g CO_2, 0.2120 g H_2O.

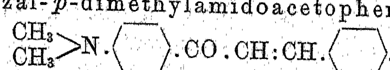
$C_{18}H_{24}N_2O$. Ber. C 76.05, H 8.45.
Gef. » 76.25, » 8.59.

Anhydrobase.

0.3002 g Sbst.: 0.8916 CO_2, 0.2756 g H_2O.

$C_{18}H_{22}N_2$. Ber. C 81.20, H 10.52.
Gef. » 81.00, » 10.19.

Benzal-p-dimethylamidoacetophenon,



Analog der Darstellung von Dimethylamidobenzophenon[1]) wurden 20 g Zimtsäureanilid + 40 g Dimethylanilin mit 20 g Phosphoroxychlorid versetzt, durch gelindes Erwärmen die Reaktion eingeleitet, die Masse 20 Minuten auf 80—100° gehalten, dann überschüssige Natronlauge zugesetzt und das Dimethylanilin mit Wasserdampf ab-

[1]) Friedländer, I, 45.

geblasen. Das dunkle Öl wurde von der Mutterlauge getrennt, mit verdünnter Salzsäure gelinde erwärmt und nach Übersättigen mit Natronlauge das ausgefallene Öl aus Alkokol umkrystallisiert. Intensiv gelbe Nadeln. Schmp. 165°.

0.1462 g Sbst.: 0.4360 g CO_2, 0.0865 g H_2O.

$C_{17}H_{17}NO$. Ber. C 81.27, H 6.77.

Gef. » 81.33, » 6.57.

Es löst sich in Essigsäure und Mineralsäuren gelb, in alkoholischer Salzsäure rot.

Straßburg i. E. Chemisches Institut der Universität.

560. L. Claisen: Zur Acetalisierung der Aldehyde und Ketone.

(Eingegangen am 15. August 1907.)

Zu der nachstehenden Mitteilung veranlassen mich einige Angaben, welche neuerdings von mehreren Forschern bezüglich meines Verfahrens zur Acetalisierung von Aldehyden und Ketonen mittels Orthoameisensäureester gemacht worden sind.

Nach früherem[1]) kann die Acetalisierung der Aldehyde und Ketone auf zweierlei Weise vorgenommen werden, durch Behandlung derselben 1. mit freiem und 2. mit nascierendem Orthoameisensäureester. Unter nascierendem Orthoester ist hier eine Mischung von Alkohol und salzsaurem Formimidoester verstanden, welche nach Pinners bekannter Beobachtung schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in Orthoameisensäureester und Salmiak zerfällt.

Das zweite Verfahren, von der fast kostenlosen Blausäure ausgehend, ist natürlich das weitaus billigere, aber andererseits auch das viel weniger bequeme. Denn für die Bereitung der wasserfreien Blausäure und deren Umwandlung in den salzsauren Formimidoester ist ein ziemlich komplizierter Apparat erforderlich, dessen Aufbau sich nur lohnt, wenn große Mengen eines Aldehyds oder Ketons in das zugehörige Acetal zu verwandeln sind. Dazu kommt, daß der salzsaure Formimidoester sich nicht lange hält, so daß er für zeitlich auseinanderliegende Operationen jedesmal frisch dargestellt werden muß. Schon aus dem letzteren Grunde wird man bei der gelegent-

[1]) Diese Berichte **26**, 2731 [1893]; **29**, 1005, 2931 [1896]; **31**, 1010, 1019, 1022 [1898]; **33**, 3778 [1900]; **36**, 3664, 3670. Ann. d. Chem. **281**, 312; **291**, 43; **297**, 3, 28.

lichen Acetalisierung eines Aldehyds oder Ketons, namentlich wenn dasselbe nur in kleiner Menge vorliegt, gewiß lieber zu dem zwar teureren, aber viel handlicheren ersten Verfahren greifen, zu welchem das Material, der freie Orthoester, jederzeit zur Verfügung steht.

Eingehender beschrieben und mit zahlreichen Beispielen belegt[1]) habe ich bis jetzt nur die zweite Methode (mit salzsaurem Formimidoester), die sich denn auch, entsprechend der gegebenen genauen Vorschrift, in den Händen anderer Forscher[2]) gut bewährt hat. Über das andere Verfahren hingegen (mit freiem Orthoester) habe ich bis jetzt keine näheren Angaben gemacht, weil ich vorhatte und noch vorhabe, das ganze, auf diese Reaktion bezügliche Material später in einer ausführlichen Abhandlung zu bringen. Nun sehe ich aber aus einigen Mitteilungen der letzten Zeit, daß von manchen Fachgenossen — so von Sachs und Herold[3]), Hess und Reitter[4]), sowie von Arbusow[5]) — meine kurzen Hinweise auf dieses Verfahren dahin verstanden worden sind, als könne die Acetalisierung von Aldehyden und Ketonen schon durch bloßes Zusammenstehen oder Erwärmen derselben mit dem Orthoester bewirkt werden. Dabei wird freilich, ganz entsprechend den Erfahrungen der genannten Herren, keine Spur von Acetal gebildet. Daß indessen die Methode, wenn richtig gehandhabt, ganz ausgezeichnete Resultate gibt, dafür sei auf eine schon vor 6 Jahren erschienene Mitteilung von Stollé[6]) verwiesen, der unter Kenntniss meines Verfahrens (ich hatte ihm die Einzelheiten desselben auf sein Ersuchen brieflich mitgeteilt) die Acetalisierung des Diketohexamethylens mittels freien Orthoesters mit quantitativer Ausbeute vollführte.

Die Acetalisierung von Aldehyden und Ketonen mittels des freien Orthosters ist in der Tat an ganz bestimmte Umstände geknüpft. Notwendig für die Umsetzung ist die Gegenwart eines Katalysators, förderlich die Anwesenheit von Alkohol. Die besten Bedingungen sind also, daß man den Aldehyd oder das Keton nebst der berechneten Menge Orthoameisensäureester in Alkohol (3 Mol. oder mehr) auflöst, dann ein geeignetes »Kontaktmittel« (kleine Mengen Mineralsäure oder Eisenchlorid oder Salmiak usw.) zusetzt und nun kurze Zeit erwärmt oder längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Die Ausbeuten sind ausgezeichnet und kommen oft nahe an die Theorie heran.

---

[1]) Vergl. namentlich diese Berichte **31**, 1010 [1898].

[2]) Vergl. z. B. Harries, Acetalisierung des Citronellals, diese Berichte **33**, 857 [1900] und **34**, 2987 [1901].

[3]) Diese Berichte **40**, 2727 [1907]. [4]) Diese Berichte **40**, 3020 [1907].

[5]) Diese Berichte **40**, 3301 [1907]. [6]) Diese Berichte **34**, 1345 [1901].

Bevor ich die Ausführung der Operation an einigen Beispielen erläutere, möchte ich noch darlegen, in welcher Weise sich das eine Verfahren aus dem anderen entwickelt hat. Die erste, in der betreffenden Richtung gemachte Beobachtung war, daß Acetessigester sich mit Orthoameisensäureester bei Gegenwart von Acetylchlorid zu *O*-Äthylacetessigester, $CH_3.C(OC_2H_5):CH.CO_2C_2H_5$, gewöhnlichem Ameisensäureester und Alkohol umsetzt; der letztere wird durch das Acetylchlorid weiter in Essigester und Salzsäure verwandelt. Dann fand mein Mitarbeiter Hr. Drießen[1]), daß die Bildung des *O*-Äthylesters noch glatter statthat, wenn man die Mischung von Acetessigester und Orthoester mit alkoholischer Salzsäure erwärmt, oder sie mit Alkohol und einer kleinen Menge Eisenchlorid kocht. Die letztere Beobachtung legte es nahe, auch andere Metallchloride darauf zu prüfen, ob sie ähnlich wirken, und dabei ergab sich, daß Ammoniumchlorid (nicht aber Natrium- und Kaliumchlorid), wenn mit der Mischung von Acetessigester, Orthoester und Alkohol erwärmt oder längere Zeit damit stehen gelassen, die *O*-Äthylierung des Acetessigesters herbeiführt. Wenn nun aus Acetessigester + Orthoameisensäureester + Alkohol + Salmiak *O*-Äthylacetessigester entsteht, so mußte letzterer auch aus Acetessigester + Alkohol + salzsaurem Formimidoester zu erhalten sein. Denn da die beiden letzteren Substanzen sich zu Salmiak und Orthoameisensäureester zersetzen, so sind in der Mischung nach einiger Zeit alle die Körper vorhanden, die für die Bildung des *O*-Äthylacetessigesters erforderlich sind.

Aus dieser Überlegung also bildete sich das zweite Verfahren heraus, das einerseits praktisch ganz ausgezeichnet wirkte, andererseits aber auch theoretisch von Wichtigkeit wurde dadurch, daß es einen klaren Einblick in den Mechanismus der Reaktion gab. Denn bei näherer Untersuchung dieser schon in der Kälte ablaufenden Umsetzung konnte als primäres Produkt der Reaktion der β-Diäthoxybuttersäureester, $CH_3.C(OC_2H_5)_2.CH_2.COOC_2H_5$, isoliert werden, der erst beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck in Alkohol und den *O*-Äthylester zerfiel. Primär findet also eine Acetalisierung des Acetessigesters durch den Orthoameisensäureester nach dem folgenden Schema statt:

$$\begin{matrix} CH_3.CO \\ C_2H_5O.CO.CH_2 \end{matrix} + (C_2H_5O)_2CH.OC_2NH_5$$

$$= \begin{matrix} CH_3.C(OC_2H_5)_2 \\ C_2H_5O.CO.CH_2 \end{matrix} + OCH.OC_2H_5.$$

[1]) Diese Berichte **26**, 2781 [1893], Anmerkung; Drießen, Inaug.-Diss. München 1895.

Nachdem aus dem Diäthoxybuttersäureester die freie Säure und aus dieser durch Kohlensäureabspaltung des Aceton-acetal, $CH_3.C(OC_2H_5)_2.CH_3$, als erstes Beispiel seiner Art erhalten worden war, mußten sich die weiteren Bemühungen darauf richten, den beim Acetessigester beobachteten Acetalisierungsprozeß auch auf die gewöhnlichen Ketone, sowie auf die Aldehyde zu übertragen.

Mit der einen Form des Verfahrens, der Formimidoester-Methode, gelang dies sofort, und ist darüber schon vor längerer Zeit berichtet worden. Erheblich mehr Schwierigkeiten machte die Verallgemeinerung der anderen Methode, der mit freiem Orthoameisensäureester. Zunächst stellte Hr. Dr. Lüttringshaus, der mich vor 8 Jahren bei meinen Arbeiten unterstützte, fest, daß der Orthoester allein auf Aldehyde und Ketone nicht einwirkt, weder in der Kälte noch beim Erwärmen, auch nicht bei Gegenwart von Alkohol. Erst auf Zusatz eines Katalysators trat — und dann gewöhnlich recht energisch — die gewünschte Umsetzung ein. Die Resultate waren aber sehr wechselnd, indem aus demselben Aldehyd oder Keton, je nach der Zeitdauer der Einwirkung, sowie nach der Art und Menge des Katalysators, bald viel, bald wenig Acetal erhalten wurde.

Von der Ursache dieser Erscheinung, die in einer mit der Acetalbildung konkurrierenden zweiten Reaktion liegt, soll weiter unten noch die Rede sein. Erst nach und nach gelang es, dieser Schwierigkeiten Herr zu werden und das Verfahren zu einem so ausgiebigen und sicher funktionierenden zu gestalten, wie es sich nach den folgenden Beispielen darstellt. Die Fälle, die ich hier mitteile, sind teils meinen eigenen Arbeiten, teils den in den Jahren 1900—1902 erschienenen Dissertationen meiner Schüler entnommen. Auf 1 Mol. Aldehyd bezw. Keton wurden in der Regel $1^1/_{10}$ Mol. Orthoester und 3 Mol. Alkohol angewandt; wo mehr Alkohol (4 oder 5 Mol.) genommen wurde, ist dies ausdrücklich bemerkt. Der Alkohol (Kahlbaumscher Alkohol absolutus) wurde, wie ich im Hinblick auf die ganz abweichenden Resultate Arbusows besonders hervorheben möchte, vor den Versuchen durch Destillation über etwas Natrium von jeder Spur Säure befreit.

I. Acetalisierung von Aldehyden.

1. Benzaldehyd. Eine Mischung von 37.5 g Benzaldehyd, 57 g Orthoameisensäureester und 49 g Alkohol wurde nach Zusatz von 0.75 g feingepulvertem Salmiak 10 Minuten lang unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung war folgende: Abdestillieren des Alkohols und entstandenen Ameisensäureesters (bis 82°) unter Benutzung eines langen Hempel-Rohrs, Erkaltenlassen, Zugabe von etwas Wasser, Ausäthern, Trocknen des Auszugs über Kaliumcarbonat, Abdestillieren des Äthers

und Fraktionieren. Benzaldehyd war nicht mehr vorhanden, alles versiedete bis auf einen minimalen Rückstand bei 217—223°. Die Menge des bei dieser Temperatur aufgefangenen Acetals betrug 62 g oder 97 % der Theorie.

Bei einem zweiten Versuch mit denselben Mengen wurde statt des Salmiaks eine Spur konzentrierter wäßriger Salzsäure (0.15 ccm, entsprechend 0.06 g HCl) zugefügt, wobei die Temperatur von selbst sofort auf 48° stieg. Nach ganz kurzem Aufkochen auf dem Wasserbad wurde rasch abgekühlt und, um die weitere Einwirkung der Salzsäure abzuschneiden, mit ein paar Tropfen alkoholischen Kalis eben alkalisch gemacht[1]). Die weitere Verarbeitung geschah wie oben und ergab 63 g = 99 % der Theorie.

Ein dritter Versuch mit 0.3 g Eisenchlorid und ein vierter mit 0.3 g saurem Kaliumsulfat lieferten 96 bezw. 94 % der berechneten Menge. Auch hier wurde nur ganz kurze Zeit erwärmt.

2. Furfurol. Aus 9.6 g desselben wurden nach 3-stündigem Kochen der Mischung mit 0.25 g Salmiak 16.5 g Acetal (aufgefangen bei 180—195°, Hauptsdp. 189—191°) erhalten, entsprechend 97 % der Theorie.

3. Anisaldehyd. 13.6 g des Aldehyds lieferten nach kurzem Aufkochen der mit 0.07 ccm Salzsäure versetzten Mischung 20.2 g Acetal (96 % der Theorie) vom Sdp. 260—265° (263°).

4. Piperonal. Angewandt davon 15 g und als Kontaktmittel 0.07 ccm Salzsäure. Nach ganz kurzem Erwärmen war die Acetalisierung vollendet. Erhalten von Acetal (Sdp. 278—282°) 21.8 g = 97 % der Theorie.

5. Monobrom-zimtaldehyd. Die Acetalisierung dieses Aldehyds ist von meinen Mitarbeitern sehr häufig und mit großen Mengen ausgeführt worden, behufs nachheriger Verarbeitung des Acetals auf Phenylpropargylaldehyd. Auf je 211 g Bromzimtaldehyd, 163 g Orthoameisensäureester und 173 g Alkohol (3¾ Mol.) erwies sich die kleine Menge von 0.5 ccm konzentrierter Salzsäure als ausreichend. Die nach viertel- bis halbstündigem Erwärmen vorgenommene Aufarbeitung ergab 280 g Acetal (Sdp. 157—159° bei 12 mm Druck) = 98 % der Theorie.

6. Dibrom-propanal (Acrolein-bibromid). Der Zusatz eines Katalysators war in diesem Falle nicht nötig, da dem destillierten Bi-

[1]) In dieser Weise, mit Neutralisierung der Säure vor dem Abdestillieren des Alkohols, wurde auch in allen übrigen Fällen verfahren, wo stark wirkende saure Katalysatoren (Mineralsäuren, saures Kaliumsulfat usw.) zur Anwendung kamen. Namentlich bei den so äußerst leicht zersetzlichen Ketonacetalen ist dies notwendig.

bromid genügend viel Bromwasserstoff anhaftet, um die Acetalisierung zu bewirken. Der frisch destillierte Aldehyd wurde unter Abkühlung in eine Mischung von Alkohol (4 Mol.) und Orthoameisensäureester eingetragen, wobei darauf geachtet wurde, daß das Reaktionsgemisch sich nicht über + 5° erwärmte. Nach 24-stündigem Stehen wurde direkt im Vakuum destilliert. Die Operation ist, da wir das Acetal für die Darstellung des Propargylacetals brauchten, öfters in größerem Maßstab ausgeführt worden; so verarbeitete Hr. Dr. Ruder 1490 g Acroleinbibromid und gewann daraus 1900 g von dem Acetal, was einer Ausbeute von 96 % der Theorie entspricht.

II. Acetalisierung von Ketonen.

1. Aceton. Angewandt 11.6 g Aceton (aus der Bisulfitverbindung), 32.5 g Orthoester, 27.6 g Alkohol und 1 g Salmiak. Damit von dem letzteren sich möglichst viel löse, wurde zunächst der Alkohol allein einige Zeit mit dem sehr fein gepulverten Salmiak gekocht; nach dem Erkalten wurden dann die anderen Bestandteile zugesetzt. Nach 8-tägigem Stehen wurde ziemlich viel Äther und so viel Eiswasser (letzteres mit ein paar Tropfen Ammoniak alkalisch gemacht) zugegeben, als zur Auflösung des Salmiaks erforderlich war. Aus der abgehobenen und getrockneten ätherischen Schicht resultierten bei vorsichtiger Destillation (anfangs mit langem Hempel-Rohr) 21 g von rohem und 17½ g von reinem Acetonacetal, entsprechend 80 bezw. 66 % der Theorie.

2. Acetophenon. Als eine Mischung von Acetophenon (36 g), Orthoester (49 g) und Alkohol (42 g) mit 0.15 ccm Salzsäure versetzt wurde, stieg die Temperatur sehr bald auf ca. 40°; der Geruch des Acetophenons verschwand und machte dem angenehm blütenartigen des Acetals Platz. Nach 16-stündigem Stehen wurde aus der zuvor mit einigen Tropfen alkoholischem Natriumäthylat alkalisch gemachten Flüssigkeit der Alkohol abdestilliert und der Rückstand im Vakuum rektifiziert. Ziemlich die ganze Menge (55 g = 94 % der Theorie) versiedete unter 23 mm Druck bei 110—120°, hauptsächlich bei 114°. Die Analyse (gefunden C 74.10 und H 9.34, berechnet C 74.23 und H 9.27) zeigte, daß völlig reines Acetophenonacetal entstanden war.

III. O-Äthylierung von Ketonsäureestern und 1.3-Diketonen.

1. Aceton-oxalester. 16 g des Esters und 16.3 g Orthoameisensäureester wurden in 23 g Alkohol (5 Mol.) gelöst und nach Zusatz von 1 g feingepulvertem Salmiak eine Woche lang unter gelegentlichem Durchschütteln stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurde mit Äther verdünnt, von dem Salmiak abgesaugt, mit Wasser gewaschen

und schließlich so oft mit 10-prozentiger Sodalösung ausgeschüttelt, bis die durch etwas unverändert gebliebenen Acetonoxalester verursachte Eisenchloridreaktion nicht mehr zu bemerken war. Die getrocknete und von Äther und Alkohol befreite Flüssigkeit ging bei der Destillation im Vakuum (11 mm Druck) fast ohne Vor- und Nachlauf bei 127—129° über; die erhaltene Menge betrug 14 g = 87 % vom Gewicht des Ausgangsesters. Die Analyse (gefunden C 57.78 und H 7.62, berechnet C 58.06 und H 7.53) zeigte, daß ganz reiner *O*-Äthyl-acetonoxalester, $CH_3.CO.CH:C(OC_2H_5).CO_2C_2H_5$, vorlag. Der Ester, ein wasserhelles Öl, erstarrt beim Abkühlen zu einer weißen Krystallmasse, die bei Zimmertemperatur langsam wieder schmilzt.

Während die vorerwähnte Behandlung (mit freiem Orthoester) ausschließlich den *O*-Äthylester entstehen läßt, wird bei der anderen Methode — Behandlung mit salzsaurem Formimidoester — ausschließlich das ein Molekül Alkohol mehr enthaltende Acetal des Acetonoxalesters, $CH_3.CO.CH_2.C(OC_2H_5)_2.CO_2C_2H_5$ [1]), gebildet. Auffallenderweise zeigt dieser Acetalester eine viel größere Beständigkeit als der β-Diäthoxybuttersäureester, indem er trotz seines hohen Siedepunkts (252—254°) fast ohne Zersetzung, d. h. ohne Alkoholabgabe destilliert werden kann.

2. Benzoyl-aceton. Angewandt 65 g des Diketons, 62 g Orthoester, 60 g Alkohol und 2 g Eisenchlorid. Das Kochen darf nur ganz kurze Zeit — 5 bis 10 Minuten — fortgesetzt werden; anderenfalls wird ein großer Teil des anfangs entstandenen *O*-Äthylderivats zu Acetophenon (und Essigester?) gespalten. Nach raschem Abkühlen wurde die Verarbeitung ganz ähnlich wie im vorigen Falle vorgenommen; nur daß das unverändert gebliebene Ausgangsmaterial statt mit Sodalösung mit Natronlauge extrahiert wurde. Die unter 13 mm Druck vorgenommene Destillation lieferte das *O*-Äthyl-benzoylaceton als wasserhelles, angenehm riechendes Öl vom Sdp. 162—164° und dem spez. Gew. 1.058 bei 15°. Aus 65 g Benzoylaceton wurden 45 g erhalten.

Durch Mineralsäuren, sowie durch alkoholisches Kali wird dieses *O*-Äthylderivat leicht zu Benzoylaceton zurückverseift. Durch die sonstigen Umsetzungen konnte leicht nachgewiesen werden, daß der Körper die Formel $C_6H_5.CO.CH:C(OC_2H_5).CH_3$ besitzt; die *O*-Äthylierung

[1]) Die obigen Formeln gebe ich insofern mit Vorbehalt, als noch nicht nachgewiesen ist, daß die Acetalisierung bezw. *O*-Äthylierung wirklich, wie oben angenommen, an dem α-Carbonyl und nicht etwa an dem γ-Carbonyl stattgefunden hat. Die gegebenen Formeln halte ich indeß für die wahrscheinlicheren.

findet also in der Acetyl- und nicht in der Benzoylgruppe statt. Durch Behandlung mit Hydroxylamin wurde ein neues Phenyl-methyl-isoxazol vom Schmp. 42—43° erhalten, das gegenüber dem schon bekannten[1]) vom Schmp. 67° die Phenyl- und Methylgruppe in vertauschter Stellung enthält.

Die vorerwähnten Beispiele genügen wohl, zu zeigen, daß auch mit freiem Orthoameisensäureester die Acetalisierung der Aldehyde und Ketone, sowie die *O*-Äthylierung der Ketonsäureester und Diketone in ganz vorzüglicher Weise bewirkt werden kann. Interessant ist, eine wie geringe Menge des Kontaktmittels ausreicht, um die Reaktion auszulösen und bis zum Ende ablaufen zu lassen. Außer den bei den obigen Versuchen benutzten Katalysatoren — Mineralsäuren, Salmiak, Eisenchlorid, Monokaliumsulfat — sind noch viele andere angewandt und hinsichtlich ihrer Wirksamkeit eingehend studiert worden. Erheblich schwächer als die Mineralsäuren wirken die organischen Säuren: verhältnismäßig stark noch Oxalsäure, viel schwächer schon Ameisensäure, sehr schwach Essigsäure[2]). Die eigentümliche Beobachtung, daß auch auf Zusatz von etwas Wasser zu der Mischung von Aldehyd, Alkohol und Orthoester Acetalisierung in kleinerem Betrage erfolgt, ist wohl so zu deuten, daß ein Teil des Orthoesters mit dem Wasser zu freier Ameisensäure zerfällt und diese dann als Katalysator auftritt. Ähnlich wie Salmiak, aber erheblich stärker, wirken Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat (letzteres wohl wegen der größeren Löslichkeit in Alkohol); dem Salmiak ähnlich verhalten sich die Chlorhydrate von Mono-, Di- und Triäthylamin; absolut ohne katalytischen Effekt sind Tetraäthylammoniumchlorid und -jodid. Sehr starke Wirkung übt salzsaures Pyridin aus; noch mit der winzigen Menge von 0.0005 g konnten 12 g Benzaldehyd bei 10-stündigem Kochen der Mischung zu ca. 50 % acetalisiert werden. Von Metallsalzen wirken stark Eisenchlorid, Zinkchlorid und Magnesiumchlorid, also solche Metallchloride, die zur Bildung basischer Salze neigen; ganz wirkungslos sind die Chloride und Jodide der Alkalimetalle. Interessant ist die ziemlich starke Wirksamkeit von Calciumchlorid und neutralem Kaliumsulfat gegenüber der Wirkungslosigkeit von Bariumchlorid und Natriumsulfat.

---

[1]) Claisen und Lowman, diese Berichte **21**, 1150 [1888].

[2]) Daß die der Acetalbildung vergleichbare Esterbildung auch ohne Zusatz eines Katalysators erfolgt, dürfte nach Obigem darauf zurückzuführen sein, daß die zu esterifizierende organische Säure schon an sich einen Katalysator darstellt. Der Zusatz der Mineralsäure bei den Esterifikationen würde also nur die Bedeutung haben, daß dem schon vorhandenen schwachen Katalysator, der organischen Säure, ein stärkerer, die Mineralsäure, zugesellt wird.

Über diese ganzen Verhältnisse soll später eingehend berichtet werden. Nur auf einen Punkt möchte ich in Kürze noch hinweisen, da derselbe von praktischer Wichtigkeit ist. Als ich und meine Mitarbeiter das hier beschriebene Verfahren zu benutzen begannen, waren die Ausbeuten zuerst nichts weniger als gut, und sie wechselten auch in einer Weise, die wir uns damals nicht recht zu erklären vermochten. Sonst pflegen doch derartige Umsetzungen bei fortgesetzter Zeitdauer einem Endzustand zuzustreben, der entweder in dem völligen Ablauf der Reaktion oder — wie bei der Esterifikation — in der Erreichung des durch die vorhandenen Bedingungen gegebenen Gleichgewichts besteht. Damit hat es sein Bewenden, durch Einwirkung über diese Zeit hinaus wird an dem schleßlich erreichten Zustand nichts geändert. In unserem Falle aber zeigte sich. daß zwar in der ersten Zeit die Umsetzung stetig voranschritt, in der Regel so weit, bis annähernd das theoretische Quantum Acetal entstanden war; aber bei Überschreitung dieses Zeitpunktes nahm die Ausbeute wieder ab. Wir hatten Fälle, wo nach 5 Minuten langem Kochen die berechnete Menge, nach mehrtägigem Kochen kaum mehr eine Spur von dem Acetal erhalten wurde. Ganz ähnlich, wenn bei gleich langer Dauer der Einwirkung die Quantität des Katalysators vermehrt wird. Saures Kaliumsulfat z. B., das zu 0.1 g angewandt ein gewisses Quantum Benzaldehyd zu ca. 50 % acetalisiert hatte, gab in der größeren Menge von 1 g nur noch 28 % Acetal und in der sehr großen von 10 g gar kein Acetal mehr. Salzsäure lieferte, zu

0.00015	g	HCl	angewandt	9	g	Acetal,	
0.0015	»	»	»	60	»	»	
0.015	»	»	»	80	»	»	(Maximum),
0.03	»	»	»	55	»	»	

An Stelle des verschwundenen Acetals findet sich dann wieder der freie Aldehyd vor. Es setzt also unter dem Einfluß desselben Katalysators, der die Acetalisierung bewirkt, nach Ablauf der letzteren (oder manchmal vielleicht schon während derselben) eine zweite Reaktion ein, die das entstandene Acetal zerstört und in den Aldehyd zurückverwandelt. Welcher Art diese zweite Reaktion ist, wurde noch nicht festgestellt; selbstverständlich kann es nicht die Umkehr der ersten Reaktion, sondern muß irgend ein anderer Vorgang sein; am ersten wäre wohl an eine Spaltung des Acetals in Aldehyd und Äthyläther zu denken:

$$R.CH(OC_2H_5)_2 = R.CHO + (C_2H_5)_2O.$$

Jedenfalls sieht man aus dem Gesagten, daß man, um das Maximum der Ausbeute zu erzielen, an eine bestimmte Quantität des Katalysators bezw. an eine bestimmte Zeitdauer der Reaktion gebunden

ist, die weder überschritten noch vermindert werden darf, soll die Ausbeute nicht geschmälert werden. Im allgemeinen empfiehlt es sich, nicht die stärksten Katalysatoren, sondern die milder wirkenden zu benutzen und die geeignete Zeitdauer durch einen Vorversuch auszumitteln. In manchen Fällen kann übrigens der Fortschritt und das Ende der Acetalisierung gut aus gewissen physikalischen Änderungen erkannt werden, z. B. aus der Änderung und dem schließlichen Konstantwerden des Kochpunktes der am Rückflußkühler siedenden Mischung. Doch soll auf diese Methoden, die noch in der Bearbeitung begriffen sind, erst bei späterer Gelegenheit näher eingegangen werden.

Wenn man sich zum Ziele setzt, die Beeinflussung einer Reaktion durch eine Reihe von Katalysatoren zu studieren, so ist es natürlich das Erste, festzustellen, daß ohne diese Katalysatoren die Reaktion entweder gar nicht oder doch mit viel geringerer Geschwindigkeit statthat. Die diesbezüglichen, gleich zu Beginn meiner Arbeit angestellten Versuche hatten ergeben, daß weder Benzaldehyd, noch Aceton, noch Acetophenon beim Zusammenstehen mit Alkohol und Orthoameisensäureester oder beim Erwärmen damit auf dem Wasserbade irgendwie verändert werden. In vollem Widerspruch mit diesen Erfahrungen behauptet nun Arbusow[1]), daß Aceton und Acetophenon schon durch Alkohol und Orthoameisensäureester allein (also ohne Zusatz eines Kontaktmittels) und zwar bereits in der Kälte glatt acetalisiert werden. Damit wäre natürlich die völlige Zwecklosigkeit einer Untersuchung, die mich viele Jahre beschäftigt hat, nachgewiesen. Ich habe nicht gesäumt, die Versuche des russischen Forschers zu wiederholen, und teile mit, was sich dabei ergeben hat.

1. Versuch mit Aceton. Die Mischung von Aceton, Alkohol und Orthoester wurde in dem von Arbusow angegebenen Verhältnis bereitet und 5 Tage lang stehen gelassen. Von einer Erhitzung, wie sie nach Arbusow bald eintreten soll, wurde nicht das Mindeste bemerkt; im Gegenteil fand während des Zusammenmischens Temperaturerniedrigung um mehrere Grade statt[2]). Als nach dieser vorübergehenden Abkühlung die Flüssigkeit wieder gewöhnliche Tempe-

---

[1]) Diese Berichte **40**, 3301 [1907].

[2]) Dieselbe ist dadurch verursacht, daß, wie ich feststellte, Aceton sich mit Alkohol unter Temperaturerniedrigung mischt. Beim Zusammengeben von 11.6 g Aceton und 9.2 g Alkohol (äquimolekulare Mengen) wurde ein Temperaturfall von 22° auf $16^1/_2$° beobachtet. Ebenso verhält sich Acetophenon, sowie Benzaldehyd. Mit Wasser dagegen mischt sich Aceton unter Erwärmung. Ich werde auf diese in mancher Hinsicht interessanten Verhältnisse noch bei anderer Gelegenheit zurückkommen.

ratur erlangt hatte, wurde sie noch 12 Stunden lang beobachtet und festgestellt, daß die Temperatur sich während dieser Zeit auch nicht um $^1/_{10}$ Grad über die der Umgebung erhob. So wenig wie Erwärmung konnte die von Arbusow behauptete Volumenkontraktion konstatiert werden; das Volumen blieb sich während der 5 Tage absolut gleich [1]). Um sicher zu gehen, daß nach Ablauf dieser Zeit die Reaktion noch nicht erfolgt war, wurde ein Glasstab, dem eine minimale Menge Schwefelsäure anhaftete, in die Flüssigkeit eingeführt. Sofort stieg die Temperatur auf 50°, und nun trat auch aufs intensivste der vordem nicht vorhandene Pfefferminzgeruch des Aceton-acetals hervor. Damit war sicher nachgewiesen, daß vorher die Acetalisierung nicht stattgefunden hatte.

2. Versuch mit Acetophenon. Ein genau nach den Angaben von Arbusow angestellter Versuch ergab statt der von ihm erhaltenen vorzüglichen Ausbeute von 93 % der Theorie kaum eine Spur von dem Acetal. Wenn letzteres entstanden wäre, so hätte die ihm entsprechende Menge von gewöhnlichem Ameisenester vorhanden sein müssen. Statt dessen gingen bei der mit einem langen Dephlegmator vorgenommenen Destillation die ersten Tropfen bei 79° über. Nach Abtrennung des Alkohols versiedete der Rest gänzlich bei 140—203° (Siedepunkt des Acetophenons 202°). Ein Kontrollversuch mit denselben Mengen und gleichlanger Einwirkungszeit und dem einzigen Unterschied, daß der Mischung eine Spur Salzsäure zugesetzt worden war, lieferte die theoretische Menge von Acetophenonacetal.

Wie jetzt Arbusow, so glaubte vor Jahren auch einer meiner Mitarbeiter gefunden zu haben, daß die Acetalisierung von Aldehyden und Ketonen schon durch Alkohol und Orthoameisensäureester allein, also ohne Zusatz eines Kontaktmittels, bewirkt werden könne. Ich empfahl dem Herrn, den Alkohol, den er zu seinen Versuchen benutzt hatte, vor weiterer Verwendung über Natrium zu destillieren; nachdem das geschehen war, hörten die Acetalisierungen mit einem Male auf. Alkohol absorbiert aus der Laboratoriumsluft sehr begierig saure Dämpfe und kann von diesen durch bloße Destillation (Arbusow betont die An-

---

[1]) Diese Angabe Arbusows über eine statthabende Volumkontraktion ist mir in jeder Hinsicht rätselhaft. Denn auch nachdem man die Reaktion durch Zusatz von etwas Mineralsäure hat ablaufen lassen, findet sich das Volumen kaum verändert. Es muß also die Summe der Molekularvolumina der entstandenen Produkte der der Ausgangsprodukte annähernd gleich sein. Ich kann mir die Beobachtung von Arbusow nicht anders erklären, als daß ihm bei der stattgefundenen Erhitzung ein Teil des Acetons und Alkohols verdampft ist.

wendung frischdestillierten Alkohols) nicht befreit werden. Ich bin sicher, daß Arbusow, wenn er sich den Alkohol in der obigen Weise entsäuert, keine Acetalisierungen mehr bei Abwesenheit eines Kontaktmittels beobachten wird.

---

561. J. v. Braun: Die Aufspaltung cyclischer Basen durch Bromcyan.

(I. Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 12. August 1907.)

Wenn ein mit seinen drei Valenzen an Kohlenstoff gebundenes Stickstoffatom mit Bromcyan zusammentrifft, so findet nach meinen bisherigen Untersuchungen die Reaktion, wenn überhaupt, immer so statt, daß von den drei vorhandenen Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen eine aufgelöst und durch die Stickstoff-Cyan-Bindung ersetzt wird. Dies gilt sowohl für tertiäre offene, wie für tertiäre ringförmige Basen. Für letztere folgt natürlich, daß unter allen Umständen eine Ringbindung aufgelöst werden muß, wenn der Stickstoff mit allen seinen Valenzen im Ring verankert ist. Daß dies beim Chinolin der Fall ist, fand ich ganz am Anfang meiner Untersuchungen über das Verhalten tertiärer Basen gegen Bromcyan[1]), und daß auch das Pyridin primär wahrscheinlich zu dem gebromten Cyankörper Br.CH:CH.CH:CH.CH:N.CN (welcher allerdings als solcher nicht isoliert werden konnte) aufgespalten wird, geht aus den einige Jahre später von König[2]) ausgeführten Versuchen hervor.

Abgesehen von diesen Fällen einer Ringsprengung durch Bromcyan lassen sich von vornherein noch andere, zahlreichere Fälle voraussehen, und zwar gründet sich diese Voraussicht auf die Gesetzmäßigkeit, die bezüglich der Leichtigkeit des Austausches von *N*-Alkylen gegen Cyan ermittelt worden ist. Der Ablösung der verschiedenen Alkylreste vom Stickstoff bei der Bromcyan-Reaktion wird nämlich, wie die zahlreichen Versuche[3]) gezeigt haben, ein in weiten Grenzen variierender Widerstand entgegengebracht, welcher erstens von der Größe und Verzweigung dieser Reste abhängt, und zwar im

---

[1]) Diese Berichte **33**, 1438 [1900]. Die ausführliche Beschreibung des Verhaltens von Chinolin zu Bromcyan, über das ich damals nur kurze Andeutungen gemacht habe, soll demnächst veröffentlicht werden.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **69**, 105; **70**, 19 [1904].

[3]) Diese Berichte **33**, 1439, 2728 [1900]; **35**, 1279 [1902].

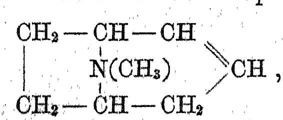
allgemeinen mit beiden steigt, und welcher sich zweitens vom spezifischen Charakter dieser Reste abhängig erweist, derart, daß z. B. Alkyle mit einer Doppelbindung in β,γ-Stellung zum Stickstoff, wie Allyl, ferner Benzyl, welches im Grunde derselben strukturellen Eigentümlichkeit entspricht, besonders leicht abgelöst werden, aromatische Reste, wie Phenyl hingegen, ganz außerordentlich fest mit dem Stickstoff verbunden sind. Es ist also zu erwarten, daß die Bromcyan-Reaktion bei ihrer Anwendung auf tertiäre cyclische Basen vom Typus $\mathrm{X{<}{>}N.R}$, in denen blos zwei Valenzen des Stickstoffs im Ring verankert sind, einen verschiedenartigen Verlauf nehmen kann. Dort, wo R besonders leicht abgelöst wird, wird der Ring intakt bleiben und R als BrR austreten:

$$\mathrm{X{<}{>}N.R + BrCN = X{<}{>}N.CN + BrR} \quad \text{(I)},$$

so verhält sich z. B., einer früheren Untersuchung[1]) zufolge, das *N*-Methyl-piperidin, dort aber, wo R besonders schwer vom Stickstoff getrennt werden kann, oder wo in der Kette X strukturelle Eigentümlichkeiten vorhanden sind, die eine Lockerung der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung bedingen, ist mit der Möglichkeit einer Loslösung der Kette X vom Stickstoff und der Erhaltung der N.R-Bindung zu rechnen:

$$\mathrm{X{<}{>}N.R + BrCN = Br.X.N{<}^{R}_{CN}} \quad \text{(II)}.$$

Andeutungen für das Stattfinden einer solchen neuartigen Aufspaltung stickstoffhaltiger Ringe gaben mir bereits vor längerer Zeit Beobachtungen über das Verhalten von Tropidin[2]),



welches im Ring in β,γ-Stellung zum Stickstoff eine Doppelbindung enthält, von Narkotin und von *N*-Phenyl-piperidin, dessen Bau ein besonders einfacher ist. Leider mußten damals diese letzteren Versuche, die wegen der Einfachheit der Verhältnisse in erster Linie zu einer näheren Untersuchung einluden, wegen der Schwierigkeit, etwas größere Mengen des phenylierten Piperidins und analoger Basen zu beschaffen, vorzeitig abgebrochen werden, und erst neuerdings wurde es mir möglich, sie wieder aufzunehmen, nachdem mir inzwischen durch die Entdeckung einer bequemen Bereitungsmethode für das 1.5-Dibrompentan und 1.4-Dibrombutan[3]) die Möglichkeit ge-

[1]) Diese Berichte **33**, 2734 [1900]. [2]) Diese Berichte **33**, 2734 [1900].
[3]) Diese Berichte **37**, 3210 [1904]; **39**, 4357 [1906].

geben worden war, die verschiedensten, am Stickstoff substituierten Piperidin- und Pyrrolidinderivate auf bequemem Wege aufzubauen.

Wie nun diese neuerdings aufgenommenen Versuche zeigten, unterliegt es keinem Zweifel, daß eine cyclische tertiäre Base X<>N.R durch Bromcyan — falls nicht ein Austritt des Alkyls R aus dem Molekül stattfindet — der Erwartung gemäß nach Gleichung II zu einem gebromten Cyanamid Br.X.N(CN).R aufgespalten wird. Da ein solches Cyanamid weiterhin durch Verseifung in ein gebromtes sekundäres Amin Br.X.NH.R übergehen kann, so stellt sich die neue Reaktion in ihrem Endeffekt der Halogenphosphor-Aufspaltung cyclischer Basen X<>NH[1]) zur Seite, die bekanntlich, wenn sie auf ihre erste Phase beschränkt bleibt, zu Acylverbindungen primärer gechlorter oder gebromter Basen Br.X.NH.CO.R und weiterhin zu den halogenierten Basen $Br.X.NH_2$ selbst führt. Sie erscheint als eine sehr glückliche Ergänzung dieser Reaktion, da nunmehr die Aufspaltung einer jeden tertiären Base X<>N.R mit Hilfe von Bromcyan und Halogenphosphor als möglich erscheint: entweder es wird der Base mit BrCN R entzogen und das nach der Verseifung des Cyanamids X<>N.CN resultierende sekundäre Amin X<>NH mit Halogenphosphor in eine offene Verbindung verwandelt, oder es findet mit Bromcyan sofort eine Aufspaltung des Ringes statt. Da diese letztere Aufspaltung bloß in einer Phase verläuft, so ist sie als die einfachere zu betrachten, ja sie erscheint — zumal sie überraschend glatt verläuft — als die einfachste aller bisher bekannten Aufspaltungen stickstoffhaltiger Ringe und läßt sich auch dort anwenden, wo (wie z. B. bei aromatischen Piperidinderivaten) der Hofmannsche Abbau zu Verbindungen mit offenem Bau sich nicht durchführen läßt[2]). Was die Grenzen betrifft, innerhalb derer bei tertiären Basen eine Aufspaltung durch Bromcyan mit Sicherheit vorausgesehen werden kann, so wird deren genaue Festlegung erst auf Grund umfangreicher Versuche geschehen können. Die bisherigen Versuche haben gezeigt, daß nicht nur Basen wie Tropidin, mit einer Doppelbindung in β,γ-Stellung, nicht nur tertiäre Isodihydroindol- und Isotetrahydrochinolinderivate:

$$\text{(z. B. } C_6H_4{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}N.CH_3,\quad C_6H_4{<}^{CH_2.CH_2}_{CH_2}{>}N.CH_3,\ \text{Narkotin)}$$

mit einem ringförmig gebundenen Benzylrest, nicht nur ganz allgemein tertiäre Amine mit den verschiedensten aromatischen Resten am Stickstoff durch Bromcyan in gebromte Cyanamide verwandelt werden, sondern daß eine solche Umwandlung auch statthat, wenn die β,γ-

[1]) Vergl. z. B. Braun, diese Berichte 37, 2915 [1904].
[2]) Vergl. beim Phenylpiperidin im experimentellen Teil.

Doppelbindung im Ring oder der ringförmig gebundene Benzylrest fehlen, der Stickstoff aber mit einem etwas größeren Fett-Alkylrest beladen ist: Isoamylpiperidin, $C_5H_{10}<>N.C_5H_{11}$, wird so gut wie quantitativ in ε-Bromamyl-isoamylcyanamid, $Br.(CH_2)_5.N(CN).C_5H_{11}$, verwandelt und auch beim Butylpiperidin, $C_5H_{10}<>N.C_4H_9$, wird der Butylrest nur in ganz untergeordnetem Betrage als Brombutyl, $Br.C_4H_9$ (unter gleichartiger Bildung von Cyanpiperidin), abgespalten, während die Hauptmenge in Bromamyl-butylcyanamid, $Br.(CH_2)_5.N(CN).C_4H_9$, übergeführt wird. Die Richtung, die die Reaktion mit Bromcyan einschlagen wird, wird vielleicht bei einem gegebenem Alkylrest R auch von den Ringverhältnissen (Größe der Ringkette, vielleicht Substitution) abhängen und z. B. bei einem Pyrrolidinderivat eine andere als beim Piperidinderivat, bei diesem eine andere als beim Pipecolinderivat sein. Aufschluß hierüber werden erst eingehende Versuche geben können.

Was sich heute schon sagen läßt, das ist, daß die neue Aufspaltungsmethode, genau wie ihre Vorgängerin, die Halogenphosphor-Methode, auch eine Bereicherung nach der synthetischen Richtung bedeutet; denn die gebromten Cyanamide, die sie liefert, stellen Bromalkyle von einem zwar etwas komplizierten Bau dar, welche aber, wie die einfacheren Bromalkyle für eine Reihe von Umsetzungen Verwendung finden können; sie tauschen ihr Brom glatt gegen den Cyanrest, gegen Alkoxylreste, gegen Reste —NH.R primärer und —NR_2 sekundärer Basen usw. aus.

Die in der vorliegenden ersten Mitteilung beschriebenen Versuche beziehen sich alle auf den Piperidinring, und zwar umfassen sie das Phenyl-, *p*-Tolyl-, *p*-Bromphenyl-, Isoamyl-, Butyl-piperidin und endlich einige kompliziertere Derivate des Amylpiperidins. Alle diese Basen liefern mit Bromcyan — wie auch die offenen tertiären Basen —, neben den ätherlöslichen, gebromten Cyanamiden, ätherunlösliche Verbindungen, die sich zum Teil als quartäre Ammoniumverbindungen erweisen, welche durch Addition der gebromten Cyanamide an die Ausgangsbasen entstehen (z. B. $CH_3.C_6H_4.N(CN).(CH_2)_5.\underset{Br}{\overset{C_6H_4.CH_3}{N}}:C_5H_{10}$ aus *p*-Tolylpiperidin) und wohl zu den kompliziertesten, bisher bekannten, aromatischen, quartären Ammoniumverbindungen gehören, zum Teil die bromwasserstoffsauren Salze der Ausgangsbasen darstellen, die sich wahrscheinlich sekundär durch Zersetzung der quartären Verbindungen bilden. Die gebromten Cyanamide sind alle nicht destillierbar und bis auf das Produkt aus *p*-Bromphenylpiperidin nicht im festen Zustande zu erhalten. Während das an dem einen Ende ihres Moleküls befindliche Brom sehr leicht austauschbar ist, läßt sich eine Ver-

änderung ihres anderen stickstoffhaltigen Endes nur schwer erzielen; denn überraschenderweise ist die in diesen komplizierten Cyanamiden befindliche Cyangruppe viel schwerer angreifbar, wie in den bisher bekannten Cyanamiden, und ihre Verseifung geht nur schwer vor sich.

1. *N*-Phenyl-piperidin, $C_5H_{10}N.C_6H_5$.

Bringt man Phenylpiperidin (1 Mol.) mit Bromcyan (etwas weniger wie 1 Mol.) zusammen, so löst sich letzteres schnell auf, wobei sich die Flüssigkeit erst grünlich, dann dunkelbraun färbt; nach einigem Stehen macht sich eine Erwärmung bemerkbar, die aber nur bei Verarbeitung größerer Mengen erheblich ist. Nach mehreren Stunden setzt man Äther zu, wobei das überschüssige Bromcyan, etwa unverändertes Phenylpiperidin und das durch dessen Aufspaltung entstandene ε-Bromamyl-phenyl-cyanamid, $Br.(CH_2)_5.N(CN).C_6H_5$, in Lösung gehen, und die durch Vereinigung der beiden letzteren Körper entstandene quartäre Verbindung $C_5H_{10}N\begin{cases}C_6H_5\\(CH_2)_5.N(CN).C_6H_5\\Br\end{cases}$ als braunes Öl zurückbleibt.

Quartäre Verbindung. Auch durch wiederholtes Lösen in Alkohol, Fällen mit Äther und Abkühlen läßt sich das quartäre Ammoniumprodukt nicht fest erhalten. Es wurde daher in Wasser gelöst (die Verbindung wird namentlich in der Kälte von Wasser nicht ganz leicht aufgenommen), von Spuren von Verunreinigungen filtriert und mit Chlorsilber zum Chlorid umgesetzt. Auch dieses blieb beim Eindunsten seiner wäßrigen Lösung bloß als gelb gefärbtes Öl zurück, das durch Behandeln mit Alkohol und Äther gleichfalls nicht in den festen Zustand übergeführt werden konnte, mit Platinchlorid aber ein wohlcharakterisiertes Platinsalz lieferte; dasselbe war sehr hellgelb gefärbt, schmolz bei 121—122° und lieferte bei der Analyse Werte, die über die Natur der quartären Verbindung keinen Zweifel ließen.

0.2320 g Sbst.: 0.4237 g CO_2, 0.1197 g H_2O. — 0.1870 g Sbst.: 11.8 ccm N (14°, 749 mm). — 0.1318 g Sbst.: 0.0232 g Pt.

$[C_5H_{10}N(C_6H_5).(CH_2)_5.N(CN).C_6H_5]_2PtCl_4$.

Ber. C 50.0, H 5.43, N 7.67, Pt 17.6.
Gef. » 49.8, » 5.73, » 7.30, » 17.6.

ε-Bromamyl-cyan-anilin, $Br.(CH_2)_5.N(CN).C_6H_5$ und ε-Bromamyl-anilin, $Br.(CH_2)_5.NH.C_6H_5$. Die ätherische Lösung des gebromten Cyanamids wird zur Entfernung der unverbrauchten Ausgangsbase, die jedoch nur in Spuren noch zugegen zu sein pflegt, und des überschüssigen Bromcyans mit verdünnter Säure gut ausgeschüttelt,

über geschmolzener Pottasche getrocknet, dann der Äther verjagt und der ölige Rückstand zur Vertreibung der letzten Reste von Bromcyan auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten erhält man den neuen Körper als braun gefärbtes Öl, welches auch nach wochenlangem Stehen nicht fest wird, bei Temperaturen bis 100° ganz beständig ist, darüber hinaus auch im Vakuum sich in eine feste, glasartige, schwarze, Brom und Stickstoff enthaltende Masse verwandelt. In sämtlichen organischen Lösungsmitteln ist der Körper löslich und wird auch von konzentrierten Säuren aufgenommen, während ihn verdünnte kaum lösen. Kocht man ihn längere Zeit hindurch mit überschüssiger 48-prozentiger Bromwasserstoffsäure bis auf Zusatz von Wasser nur noch wenig Ungelöstes abgeschieden wird — hierzu ist ein 30—40-stündiges Kochen erforderlich —, so wird er glatt in bromwasserstoffsaures ε-Bromamyl-anilin verwandelt. Man äthert die mit Wasser stark verdünnte, in der Regel etwas trübe, saure Flüssigkeit aus, dampft sie ein und erhält im Rückstand einen von weißen Bromammoniumpartikeln durchsetzten braunen Sirup, der zur Befreiung vom Ammoniumbromid mit Alkohol behandelt wird. Beim Verdunsten des Alkohols oder auf Zusatz von Äther scheidet sich das bromwasserstoffsaure Salz der gebromten Base als braunes Öl ab, das auch durch Abkühlung bisher nicht zum Erstarren zu bringen war.

Leichter ist in reinem Zustande das Pikrat des Bromamylanilins zu isolieren; es scheidet sich auf Zusatz von $^n/_{10}$-Natriumpikratlösung zur wäßrigen Lösung des Bromhydrats als anfänglich auch ölige, braungelbe Masse ab, die allmählich aber fest wird, schwer von Wasser, spielend leicht dagegen von Alkohol, auch von stark ätherhaltigem, aufgenommen wird, so daß, wenn man sie in Alkohol löst und Äther zersetzt, bloß geringe, dunkel gefärbte Verunreinigungen abgeschieden werden, das Pikrat selbst aber sich erst beim Eindunsten und zwar in Form von braungelben, etwas klebrigen Krystallen absetzt. Man preßt gut auf Ton und zerreibt mehrere Male mit wasser- und alkoholfreiem Äther, wobei man schließlich das Salz in Form eines gelbgrünen Krystallpulvers erhält. Es beginnt bei 137° zu erweichen und schmilzt bei 141°.

0.1750 g Sbst.: 19.3 ccm N (18°, 748 mm).

$Br.(CH_2)_5.NH.C_6H_5, C_6H_2(NO_2)_3(OH)$. Ber. N 11.9. Gef, N 12.5.

Aus dem bromwasserstoffsauren Bromamylanilin wird durch Alkali die gebromte Base selbst als ein wenig gefärbtes, schwach (methylanilinähnlich) riechendes Öl in Freiheit gesetzt, welches sich im Gegensatz zum ε-Chlor- resp. ε-Bromamylamin [$Br.(CH_2)_5.NH_2$] in der Kälte längere Zeit unverändert hält und auch nach mehrstündigem Stehen von Äther fast ohne Rückstand aufgenommen wird. Mit Pikrinsäure liefert sie in absolut-ätherischer Lösung das soeben beschriebene Pikrat, mit Salzsäure und Platinchlorid ein erst öliges, all-

mählich zu rotgelben Krystallen erstarrendes Platinsalz, welches in Wasser fast unlöslich ist und bei 117—118° schmilzt.

0.1209 g Sbst.: 0.0263 g Pt.

$[Br.(CH_2)_5.NH.C_6H_5, HCl]_2PtCl_4$. Ber. Pt 21.80. Gef. Pt 21.75.

Erwärmt man das Bromamylanilin, so wird es allmählich fest und verwandelt sich schließlich quantitativ in bromwasserstoffsaures Phenyl-piperidin, welches mit dem aus reinem Phenylpiperidin und BrH direkt dargestellten Salz identisch gefunden wurde. Es schmilzt bei 235°, löst sich nicht ganz leicht in kaltem Alkohol und wird aus heißem Alkohol unter Zusatz von etwas Äther beim Erkalten in Form glänzender, weißer Blättchen erhalten.

0.1144 g Sbst.: 0.0886 g AgBr.

$C_5H_{10}N.C_6H_5, BrH$. Ber. Pt 33.05. Gef. Br 32.96.

Die aus dem durch intramolekulare Umwandlung hervorgegangenen Bromhydrat freigemachte Base erwies sich als reines Phenylpiperidin und wurde zur Kontrolle in das kürzlich von mir dargestellte (bisher noch nicht beschriebene) Pikrat verwandelt, welches im Gegensatz zum Pikrat des Bromamylanilins in Alkohol schwer löslich ist und daraus in gelben, glänzenden Krystallen vom Schmp. 148° krystallisiert.

0.1755 g Sbst.: 22.3 ccm N (18°, 730 mm).

$C_5H_{10}N.C_6H_5, C_6H_2(NO_2)_3(OH)$. Ber. N 14.3. Gef. N 14.1.

Piperylen-cyan-phenyl-pentamethylendiamin, $C_5H_{10}N.(CH_2)_5.N(CN).C_6H_5$. Setzt man zu dem durch Ausschütteln mit Säure gereinigten Einwirkungsprodukt von Bromcyan auf Phenylpiperidin etwas überschüssiges Piperidin, so findet Erwärmung und Abscheidung eines weißen Krystallbreies statt, der sich als bromwasserstoffsaures Piperidin erweist. Nachdem man durch etwa einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade die Reaktion zu Ende geführt hat, fügt man zur Reaktionsmasse Wasser und verdünnte Säure, wobei überschüssiges Piperidin und das nach der Gleichung:

$$Br.(CH_2)_5.N(CN).C_6H_5 + 2\,C_5H_{10}:NH$$
$$= C_5H_{10}N.(CH_2)_5.N(CN).C_6H_5 + C_5H_{10}:NH, HBr$$

gebildete Pentamethylendiaminderivat in Lösung gehen, äthert zur Entfernung geringer Verunreinigungen die in der Regel nur wenig trübe Lösung aus, macht stark alkalisch und treibt das Piperidin mit Wasserdampf ab. Die neue Base bleibt, ohne bei dieser Operation eine Verseifung der sehr widerstandsfähigen Cyangruppe zu erleiden, als schwach rötliches Öl zurück, welches auch bei starker Abkühlung nicht erstarrt, sich aber nach dem Trocknen unzersetzt destillieren läßt. Es geht unter 9 mm Druck bei 230—232° fast bis auf den

letzten Tropfen als beinahe farblose, schwach basische Flüssigkeit von glycerinähnlicher Konsistenz über.

0.1711 g Sbst.: 0.4745 g CO_2, 0.1462 g H_2O.

$C_5H_{10}N.(CH_2)_5.N(CN).C_6H_5$. Ber. C 75.27, H 9.27.
Gef. » 75.62, » 9.49.

Das Platin- und das Golddoppelsalz der Base sind braun und ölig; das Pikrat fällt in ätherischer Lösung erst ölig aus, wird aber bald fest und ist in Alkohol nicht sehr leicht löslich; es krystallisiert daraus in weichen, gelben Krystallblättchen vom Schmp. 112° und enthält der Erwartung gemäß 1 Mol. Pikrinsäure.

0.1280 g Sbst.: 18.4 ccm N (19°, 755 mm).

$C_5H_{10}N.(CH_2)_5.N(CN).C_6H_5, C_6H_2(NO_2)_3(OH)$. Ber. N 16.80. Gef. N 16.42.

Mit Jodmethyl vereinigt sich die Base, wenn man ohne Verdünnung arbeitet, unter ziemlicher Wärmeentwicklung zu einem in heißem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslichen Jodmethylat, das aus Alkohol leicht rein in weißen Blättchen vom Schmp. 101° erhalten werden kann:

0.1924 g Sbst.: 0.1093 g AgJ.

$C_6H_5.(CN)N.(CH_2)_5N.C_5H_{10}, JCH_3$. Ber. J 30.75. Gef. J 30.70.

Methyl-phenyl-piperidiniumjodid, $C_5H_{10}N(C_6H_5)(CH_3).J$, bildet sich leicht durch Vereinigung von Phenylpiperidin und Jodmethyl, löst sich leicht in Alkohol und Wasser und wird nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther in farblosen, beim Liegen an der Luft sich gelb färbenden Krystallen erhalten, die bei 146° schmelzen.

0.1573 g Sbst.: 0.1217 g AgJ.

$C_5H_{10}N(C_6H_5)(CH_3).J$. Ber. J 41.91. Gef. J 41.81.

Versucht man, dieses quartäre Derivat des Phenylpiperidins nach Hofmann aufzuspalten, so gelingt es auch nicht einmal spurenweise, die offene Verbindung $[CH_2:CH.(CH_2)_3.N(CH_3).C_6H_5]$ zu fassen: die nach dem Umsetzen mit Silberoxyd resultierende braune Lösung der Ammoniumbase $C_5H_{10}N{\lessgtr}^{CH_3}_{OH}C_6H_5$, liefert beim Abdestillieren neben Wasser ein gelblich gefärbtes, mit Wasserdampf schwer flüchtiges Öl, welches sich fast ohne Rückstand in verdünnten Säuren löst und nach dem Trocknen den genauen Siedepunkt des Phenyl-piperidins (257—258°) zeigt. Mit Platinchlorwasserstoffsäure wurde das charakteristische wasserhaltige Platinsalz erhalten, welches sich bei 190° zersetzt:

0.1893 g Sbst.: 0.0482 g Pt.

$(C_6H_5.NC_5H_{10}, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Ber. Pt 25.39. Gef. Pt 25.45.

Die Ausbeute an Phenylpiperidin kommt der Theorie sehr nahe. Es dürfte somit die Bromcyan-Methode einstweilen die einzige sein, die bei tertiären Basen vom Typus des Phenylpiperidins eine Aufspaltung des Ringes gestattet.

2. *N*-*p*-Tolyl-piperidin, $CH_3.C_6H_4.NC_5H_{10}$.

Das *p*-Tolylpiperidin ist bisher in der Literatur zweimal beschrieben worden: vor längerer Zeit erhielten es Lellmann und Just[1]) bei der Einwirkung von *p*-Bromtoluol auf Piperidin als ein bei 260—270° (der Hauptmenge nach bei 262°) siedendes Öl; vor ganz kurzer Zeit stellte es Scholtz[2]) (in Gemeinschaft mit Wassermann) bei der Fortführung seiner früheren Arbeiten über sterische Hinderung nach der von mir angegebenen Methode aus Dibrompentan und *p*-Toluidin als festen, bei 126° schmelzenden Körper dar. Die Scholtz-Wassermannsche Angabe über den Aggregatzustand der Base beruht vielleicht auf einem Versehen: ich fand nämlich, daß wenn man *p*-Toluidin mit Dibrompentan in der früher beim Phenylpiperidin genau angegebenen Weise umsetzt, die Reaktionsmasse alkalisch macht, die Hauptmenge des Toluidins mit Wasserdampf und den Rest durch Schütteln mit Benzolsulfochlorid entfernt, man das analysenreine *p*-Tolylpiperidin in naher Übereinstimmung mit den Angaben von Lellmann und Just als ein Öl erhält, das innerhalb eines Grades bei 268—269° siedet, in Eis erstarrt, bei Zimmertemperatur aber schmilzt.

Die Reaktion mit Bromcyan findet beim Tolylpiperidin unter denselben Begleiterscheinungen wie bei dem Phenylpiperidin statt, nur ist auffallender Weise ihre Intensität eine viel größere: auf Zusatz von Bromcyan erwärmt sich die Masse recht erheblich, so daß bei Verarbeitung etwas größerer Mengen äußere Kühlung ratsam erscheint, und nach kurzer Zeit ist die Reaktion als beendet anzusehen. — Wie ein Parallelversuch mit Dimethyl-*p*-toluidin zeigte, welches mit Bromcyan viel lebhafter als Dimethylanilin reagiert, scheint es sich hier nicht um einen vereinzelten Fall, sondern um eine allgemeine Erscheinung zu handeln. — Durch Zusatz von Äther geht wie beim Phenylpiperidin das ε-Bromamyl-cyan-toluidin, $Br.(CH_2)_5.N(CN).C_6H_4.CH_3$, in Lösung, während die gleichzeitig gebildete quartäre Verbindung abgeschieden wird.

p-Tolyl-ε-cyantolylaminoamyl-piperidiniumbromid,

$$CH_3.C_6H_4.N\begin{matrix}C_5H_{10}\\ \lessgtr (CH_2)_5.N(CN).C_6H_4.CH_3,\\ Br\end{matrix}$$

scheidet sich auch hier zunächst als braunes Öl ab und bleibt beim Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther flüssig. Wiederholt man aber das Lösen und Fällen sehr oft, so lassen sich nach und nach die geringen Verunreinigungen, die das Festwerden verhindern, entfernen, und man kommt schließlich zu

[1]) Diese Berichte **24**, 2099 [1891]. [2]) Diese Berichte **40**, 852 [1907].

einem Punkt, wo das Öl ein etwas helleres Aussehen annimmt und Neigung zum Krystallisieren zu zeigen beginnt. Man läßt dann längere Zeit unter guter Kühlung stehen und kann so schließlich — nötigenfalls unter nochmals wiederholter Reinigung mit Alkohol und Äther — eine Verwandlung des Öls in eine hellgelbe, blättrige Krystallmasse erzielen. Man preßt gut auf Ton und erhält schließlich das Produkt in Form weißer, sehr hygroskopischer Krystallblätter, die bei 123° erweichen und bei 124—125° schmelzen.

0.3036 g Sbst.: 0.1189 g AgBr. — 0.1406 g Sbst.: 11.3 ccm N (15.5°, 749 mm).

$C_{25}H_{34}N_3Br$. Ber. Br 17.5, N 9.21.
Gef. » 16.7, » 9.20.
$CH_3.C_6H_4.NC_5H_{10}, BrH$. Ber. Br 31.25, N 5.46.

Di-*p*-tolyl-cyan-pentamethylendiamin, $CH_3.C_6H_4.N(CN).(CH_2)_5.NH.C_6H_4.CH_3$.

Das ε-Bromamylcyantoluidin ähnelt, wenn es durch Ausschütteln mit verdünnter Säure gereinigt und mit Kaliumcarbonat getrocknet worden ist, in seinem Aussehen und Verhalten ganz der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Phenylverbindung. Wie jene ist es nicht zum Erstarren zu bringen und läßt sich nicht destillieren; wie jene reagiert es lebhaft mit Aminen. Vermischt man es beispielsweise mit *p*-Toluidin (etwas mehr wie 2 Mol.), so verflüssigt sich die Masse zunächst unter starker Abkühlung, dann tritt schwache Erwärmung ein, und durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade läßt sich der Austauch des Broms gegen den Toluidinrest zu Ende führen. Das nach der Gleichung:

$$Br.(CH_2)_5.N(CN).C_6H_4.CH_3 + 2\,CH_3.C_6H_4.NH_2$$
$$= CH_3.C_6H_4.NH.(CH_2)_5.N(CN).C_6H_4.CH_3 + CH_3.C_6H_4.NH_2, BrH$$

sich bildende Pentamethylenderivat kann entweder dadurch herausgearbeitet werden, daß man die halbfeste, von Krystallen des bromwasserstoffsauren Toluidins durchsetzte Masse alkalisch macht und das *p*-Toluidin mit Wasserdampf abtreibt, oder einfacher, indem man von der Schwerlöslichkeit der halogenwasserstoffsauren Salze des neuen Cadaverinderivats Gebraucht macht. Schüttelt man z. B. die Masse mit etwas überschüssiger Salzsäure durch, so erhält man neben einer sauren, fast nur Toluidin enthaltenden Lösung einen darin suspendierten, nur schwach gefärbten, festen Körper, der sich gar nicht in Äther, sehr schwer in Wasser, verdünnten Säuren, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol löst, auch ziemlich leicht von konzentrierten Säuren aufgenommen wird, und sich durch Krystallisation aus Alkohol in schöne, silberglänzende, bei 153—154° schmelzende Blättchen verwandelt. Dieselben erweisen sich als reines Chlorhydrat des cyanierten Ditolylpentamethylendiamins.

0.1231 g Sbst.: 0.3142 g CO_2, 0.0880 g H_2O. — 0.1208 g Sbst.: 12.7 ccm N (11.5°, 743 mm). — 0.1334 g Sbst.: 0.0580 g AgCl.

$C_7H_7.NH.(CH_2)_5.N(CN).C_7H_7, HCl$.
Ber. C 69.86, H 7.57, N 12.22, Cl 10.35.
Gef. » 69.60, » 7.94, » 12.36, » 10.75.

Die cyanhaltige Base erhält man, wenn man die warme, alkoholische Lösung mit wäßrigem Alkali versetzt, den ausfallenden, festen, weißen Körper, der von Alkohol in der Wärme leicht aufgenommen wird, in heißem Alkohol löst und mit Wasser langsam ausspritzt. Er scheidet sich in zarten, weißen Nadeln ab, die sich in Äther schwer lösen und bei 87° schmelzen.

0.1343 g Sbst.: 0.3850 g CO_2, 0.0932 g H_2O.

$C_7H_7.NH.(CH_2)_5.N(CN).C_7H_7$. Ber. C 78.17, H 8.14.
Gef. » 78.18, » 7.71.

Beim Schütteln mit verdünnter Salzsäure verwandelt sich die fein zerriebene Base sehr schnell in das oben beschriebene salzsaure Salz. Mit Bromwasserstoffsäure entsteht in ganz analoger Weise das Bromhydrat, welches ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Chlorhydrat aufweist und aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 149° krystallisiert.

0.1089 g Sbst.: 0.0544 g AgBr.

$C_7H_7.NH.(CH_2)_5.N(CN).C_7H_7, HBr$. Ber. Br 20.6. Gef. Br 21.2.

Di-*p*-tolyl-pentamethylendiamin,
$CH_3.C_6H_4.NH.(CH_2)_5.NH.C_6H_4.CH_3$.

Kocht man das Cyanderivat mit mäßig verdünnten Säuren, so findet eine Verseifung leichter als beim Bromamylcyananilin (und -toluidin) statt: bei Anwendung 30-proz. Schwefelsäure ist sie beispielsweise nach 4—5-stündigem Kochen beendet, und wenn man zur abgekühlten Lösung Alkali zusetzt, so fällt die reine, disekundäre Base als ein bald erstarrendes Öl aus, welches aus verdünntem Alkohol in weißen, bei 60° schmelzenden Krystallen erhalten werden kann.

0.1227 g Sbst.: 0.3646 g CO_2, 0.1049 g H_2O.

$C_7H_7.NH.(CH_2)_5.NH.C_7H_7$. Ber. C 80.85, H 9.2.
Gef. » 81.04, » 9.5.

Das Chlorhydrat der Base erhält man beim Eindampfen mit Salzsäure und Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther als weißes, nicht hygroskopisches Krystallpulver,

0.1746 g Sbst.: 0.1394 g AgCl.

$C_7H_7.NH.(CH_2)_5.NH.C_7H_7, 2HCl$. Ber. Cl 20.0. Gef. Cl 19.8.

Mit Platinchlorwasserstoffsäure resultiert ein rotbraunes, öliges, ziemlich leicht in Wasser lösliches Platinsalz, welches sich leicht in der Wärme zersetzt.

Das bromwasserstoffsaure Salz des Ditolylpentamethylendiamins ist in Wasser ziemlich schwer löslich und scheidet sich daraus in schönen Krystallen ab, die bei 185° schmelzen, nachdem sie einige Grade vorher anfingen zu erweichen.

0.1480 g Sbst.: 0.1222 g AgBr.

$C_7H_7.NH.(CH_2)_5.NH.C_7H_7, 2HBr$. Ber. Br 36.03. Gef. Br 35.71.

Mit Schwefelsäure liefert die *p*-Tolylverbindung im Gegensatz zum Di-*o*-tolylpentamethylendiamin[1]) kein schwer lösliches Sulfat.

Symmetrische Dialkylderivate des Cadaverins sind bis jetzt nur in wenigen, ganz bestimmten Fällen erhalten worden: Scholtz und Wassermann (l. c.) haben gezeigt, daß der Ringschluß zum Piperidinderivat, der im allgemeinen bei der Einwirkung von Dibrompentan auf ein primäres Amin stattfindet, dann ausbleibt und durch die Bildung der Pentamethylendiaminkette ersetzt wird, wo es sich um aromatische Basen mit Substitution in *o*-Stellung (z. B. beim *o*-Toluidin) handelt; die im vorhergehenden geschilderten Versuche verdienen daher einiges Interesse, weil sie einen Weg angeben, der offenbar in allen anderen Fällen: bei aliphatischen, primären Aminen und bei solchen aromatischen, die nicht der Bedingung der *o*-Substitution genügen, zu einer Synthese von symmetrisch gebauten dialkylierten Pentamethylendiaminbasen führt.

Dicyan-di-*p*-tolyl-pentamethylendiamin, $C_7H_7.N(CN).(CH_2)_5.N(CN).C_7H_7$.

Läßt man Bromcyan auf das Ditolylpentamethylendiamin oder dessen Monocyanverbindung einwirken, so gelangt man zum symmetrischen Dicyankörper. Ohne Verdünnungsmittel verläuft die Reaktion zu heftig, und da die Monocyanverbindung sich in Äther schwer löst und die Reaktion daher bei dessen Gegenwart leicht unvollständig bleibt, so geht man zweckmäßig von der nicht cyanierten Base aus. Man setzt eine ätherische Lösung von Bromcyan (1 Mol.) zu einer konzentrierten ätherischen Lösung der Ditolylbase (2 Mol.), filtriert von dem sofort ausfallenden Niederschlag (der aus dem Bromhydrat der Base und kleinen Mengen der Monocyanverbindung besteht) ab, verdunstet den Äther und krystallisiert den weißen, festen Rückstand, der im wesentlichen die Dicyanverbindung und nur kleine Mengen der Monocyanverbindung enthält, wiederholt aus Alkohol und Äther um. In reinem Zustand schmilzt der Körper bei 92°; kleine Mengen der Monocyanverbindung können den Schmelzpunkt, wie ich dies schon mehrmals bei Gemengen von Cyanamiden mit den entsprechenden Basen beobachtet habe[2]), außerordentlich stark herabdrücken. Die neue Verbindung löst sich in Äther etwas leichter wie das Ditolylcyanpentamethylendiamin; von kaltem Alkohol wird sie wie dieses nicht ganz leicht aufgenommen.

0.1674 g Sbst.: 24.6 ccm N (18.5°, 749 mm).

$C_7H_7.N(CN).(CH_2)_5.N(CN).C_7H_7$. Ber. N 16.8. Gef. N 16.97.

---

[1]) Scholtz und Wassermann loc. cit.

[2]) Vergl. z. B. diese Berichte 33, 1451 [1900]; 37, 2810 [1904].

Dinitroso-ditolyl-pentamethylendiamin scheidet sich auf Zusatz von Natriumnitrit zur salzsauren Lösung der Ditolylbase als ein bald fest werdendes Öl ab und löst sich spielend leicht in Äther und in verdünntem Alkohol. Zur Reinigung wurde es in Äther gelöst, durch Zusatz von etwas Ligroin geringe, dunkel gefärbte Verunreinigungen ausgefällt und die hellgelbe Lösung langsam verdunsten gelassen. Man erhält so ein gelbes, bei 70—71° schmelzendes Krystallpulver.

0.1133 g Sbst.: 17.4 ccm N (22°, 744 mm).

$C_7H_7.N(NO).(CH_2)_5.N(NO).C_7H_7$. Ber. N 16.47. Gef. N 16.89.

Während die Nitrosoverbindungen des Diphenyl-äthylen und des Diphenyl-trimethylendiamins [$C_6H_5.N(NO.(CH_2)_2.N(NO)C_6H_5$, $C_6H_5.N(NO).(CH_2)_3.N(NO).C_6H_5$] bei Versuchen, die Nitrosogruppe zu reduzieren, in die sekundären Basen zurückverwandelt werden [1]), scheint bei einer größeren Entfernung der Nitrosogruppen von einander, wie dies im Ditolylpentamethylendiamin der Fall ist, eine Reduktion zum Bis-Hydrazinderivat sich verhältnismäßig glatt durchführen zu lassen. Die Versuche, die ich im Begriff bin, vor allem auf das Diphenylpentamethylendiamin auszudehnen, sollen bei späterer Gelegenheit mitgeteilt werden.

3. *N*-*p*-Bromphenyl-piperidin, $Br.C_6H_4.NC_5H_{10}$.

Das *p*-Bromphenyl-piperidin, welches bereits Lellmann und Just [2]) in den Händen gehabt haben (dargestellt aus *p*-Dibrombenzol und Piperidin) bildet sich in fast quantitativer Ausbeute aus *p*-Bromanilin und Dibrompentan und wird zur Reinigung zweckmäßig nicht aus Äther (nach Lellmann und Just), worin es sich sehr leicht löst, sondern aus Holzgeist, von dem es in der Kälte schwer aufgenommen wird, umkrystallisiert. Es scheidet sich beim Erkalten der heiß gesättigten, methylalkoholischen Lösung in prachtvollen, schneeweißen, glänzenden Krystallblättchen ab, die bei 77° schmelzen, während das noch etwas gefärbte Lellmannsche Präparat den Schmp. 75° zeigte. Das bei der Entfernung des überschüssigen Bromanilins erhaltene, bis jetzt in der Literatur noch nicht beschriebene Benzolsulfo-*p*-bromanilin ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisiert daraus in langen, spießigen, bei 134° schmelzenden Krystallen.

0.2673 g Sbst.: 10.7 ccm N (15.5°, 738 mm).

$C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_4Br$. Ber. N 4.48 Gef. N 4.50.

---

[1]) Morley, diese Berichte 12, 1793 [1879]; Hanssen, diese Berichte 20, 781 [1887].

[2]) Diese Berichte 24, 2100 [1891].

Mit Bromcyan reagiert das *p*-Bromphenylpiperidin merklich träger wie die zwei beschriebenen halogenfreien Basen; erst beim Erwärmen auf dem Wasserbad verwandelt sich das anfangs feste Gemenge in ein beim Erkalten nicht mehr erstarrendes braunes Öl, aus dem sich bei länger fortgesetztem Erwärmen in geringer Menge ein fester Körper absetzt. Durch Zusatz von Äther wird ein schnell fest werdendes Öl gefällt, welches beim Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther in braunen Blättchen vom Schmp. 210° erhalten wird und sich mit dem — schon von Lellmann und Just erhaltenen — Bromhydrat des *p*-Bromphenylpiperidins identisch erweist.

0.1028 g Sbst.: 3.9 ccm N (18°, 745.5 mm).

$Br.C_6H_4.NC_5H_{10}, BrH$. Ber. N 4.36. Gef. N 4.35.

Berechnet für die quartäre Verbindung N 7.16.

Die Menge des Salzes beträgt etwa 9 g aus 10 g Base. Das ätherische Filtrat vom bromwasserstoffsauren Salz hinterläßt beim Verdunsten des Äthers eine von etwas Öl durchtränkte Krystallmasse, welche zur Reinigung in Methylalkohol (von dem sie im Gegensatz zur Ausgangsbase auch in der Kälte leicht aufgenommen wird) gelöst und zur Entfernung geringer Mengen unveränderter Base mit verdünnter Salzsäure gefällt wird. Die feste Fällung löst man in wenig Äther, versetzt zur Entfernung der anhaftenden, gefärbten Verunreinigungen mit nicht zu viel Ligroin, filtriert, verdunstet die hellbraun gefärbte Lösung und extrahiert den zurückbleibenden, hell gefärbten, aber noch etwas klebrigen Rückstand mit Ligroin, dem man zur Erhöhung der Löslichkeit ganz wenig Äther zusetzt.

Beim langsamen Verdunsten des Ligroinauszuges scheidet sich das ε-Bromamyl-cyan-bromanilin, $Br.(CH_2)_5.N(CN).C_6H_4Br$, in prachtvollen, quadratischen, farblosen Tafeln ab.

0.2084 g Sbst.: 0.3187 g CO_2, 0.0819 g H_2O. — 0.1560 g Sbst.: 10.95 ccm N8 (19°, 745 mm). — 0.1124 g Sbst.: 0.1212 g AgBr.

$Br.(CH_2)_5.N(CN).C_6H_4Br$.	Ber.	C 41.61,	H 4.04,	N 7.65,	Br 46.24.
	Gef.	» 41.70,	» 4.34,	» 7.86,	» 45.90.

Das gebromte Cyanamid schmilzt bei 53° und löst sich leicht in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von kaltem Ligroin. Beim Erhitzen — auch im Vakuum — findet vollständige Zersetzung statt.

Kocht man die Verbindung in alkoholischer Lösung mit Phenolnatrium, so findet bald Abscheidung von Bromnatrium statt, und man erhält auf Zusatz von Wasser ein langsam erstarrendes Öl, welches zur Reinigung in Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum fraktioniert wird. Der neue Phenoläther, welcher durch Austausch des aliphatisch gebundenen Broms gegen Phenoxyl entsteht, destilliert unter nur geringer Zersetzung bei 270—280° (10 mm) über und erstarrt in der Vorlage beim Abkühlen schnell zu einer bei 60° schmelzenden, farblosen Krystallmasse.

0.1394 g Sbst.: 0.3054 g CO_2, 0.0715 g H_2O.

$C_6H_5O.(CH_2)_5.N(CN).C_6H_4Br$. Ber. C 60.17, H 5.3.

Gef. » 59.75, » 5.7.

Auch mit primären und sekundären Basen kondensiert sich das Bromamylcyanbromanilin sehr leicht. Die entstehenden Verbindungen, die in ihrer Bildungsweise und ihrem Verhalten den aus Phenyl- und Tolylpiperidin erhaltenen Basen ganz analog sind, sollen hier nicht näher beschrieben werden.

4. *N*-Isoamyl-piperidin, $C_5H_{10}N.C_5H_{11}$.

Wie die in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen aromatischen Derivate des Piperidins läßt sich auch das Isoamylpiperidin, welches zuerst von Cahours[1]), später von Schotten[2]) aus Piperidin und Isoamyljodid resp. -bromid dargestellt worden ist, sehr einfach gewinnen, wenn man Isoamylamin (3 Mol.) und Dibrompentan (1 Mol.) unter Zusatz etwa des doppelten Volums Äther mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt (ohne Zusatz von Äther ist die Reaktion eine noch zu heftige), zu der von einem Krystallbrei erfüllten Masse Wasser und verdünnte Säure setzt, die ätherische Schicht, in der das etwa unverbrauchte Dibrompentan enthalten ist, abhebt, aus der sauren Flüssigkeit das Gemenge von Amylamin und Amylpiperidin mit Alkali in Freiheit setzt, in Äther aufnimmt, über Stangenkali trocknet, den Äther und einen großen Teil des Amylamins auf dem Wasserbad abdestilliert (dem Destillat kann das Amylamin leicht wieder mit Säure entzogen werden) und aus dem Rückstand die tertiäre Base direkt durch fraktionierte Destillation gewinnt.

Bis ca. 110° geht noch das Isoamylamin über, und zwischen 188—189° destilliert reines Amylpiperidin in einer Ausbeute von rund 90 %. Mit Bromcyan reagiert die Base ziemlich heftig; bei Zusatz von Bromcyan löst sich dieses auf, die Flüssigkeit erfüllt sich für einige Augenblicke mit einem voluminösen weißen Körper — offenbar dem primären Additionsprodukt von Bromcyan —, bald darauf tritt eine sehr starke Erwärmung ein, und das Ganze schmilzt bis auf einen kleinen Rest zu einer braunen Flüssigkeit. Äther fällt hierauf nach dem Erkalten in geringer Menge (7—8 % der Ausgangsbase) das weiße, nicht hygroskopische Bromhydrat des Isoamylpiperidins, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther (in Alkohol ist das Salz sehr leicht löslich) bei 255° schmilzt.

0.1743 g Sbst.: 0.1377 g AgBr.

$C_5H_{10}N.C_5H_{11}, HBr$. Ber. Br 33.9. Gef. Br 33.6.

Die ätherische Lösung hinterläßt nach dem Ausschütteln mit verdünnter Säure ein bromhaltiges, hell gefärbtes Öl, welches beim Erhitzen im Vakuum bis 130° nur eine minimale Menge eines Destillats (vielleicht Spuren von

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 38, 76 [1853].

[2]) Diese Berichte 15, 421 [1882].

$C_5H_{10}N.CN$ und $Br.C_5H_{11}$) liefert und sich bei weiterer Temperatursteigerung unter Schwarzfärbung zersetzt.

Piperylen-isoamyl-cyan-pentamethylendiamin,
$C_5H_{10}N.(CH_2)_5.N(CN).C_5H_{11}$.

In der beim Bromamylcyananilin beschriebenen Weise läßt sich das ε-Bromamylcyanisoamylamin, $Br.(CH_2)_5.N(CN).C_5H_{11}$, mit Leichtigkeit in das Piperidinkondensationsprodukt überführen. Dasselbe destilliert unter 12 mm Druck bei 213—215° als farblose, schwach basisch riechende Flüssigkeit über.

0.1458 g Sbst.: 0.3880 g CO_2, 0.1430 g H_2O. — 0.1121 g Sbst.: 15.8 ccm N (18°, 739 mm).

$C_5H_{10}N(CH_2)_5N(CN)C_6H_5$. Ber. C 72.45, H 11.7, N 15.84.
Gef. » 72.58, » 11.0, » 15.84.

Die Salze und Derivate des neuen Pentamethylendiaminderivats besitzen unerfreuliche Eigenschaften: das Pikrat, welches in Alkohol spielend leicht löslich ist, das Platin- und das Golddoppelsalz wurden nur in öliger Form erhalten; mit Jodmethyl findet unter Wärmeentwicklung eine Vereinigung zum gleichfalls nicht erstarrenden Jodmethylat statt. Das diesem entsprechende Chlormethylat stellt zwar ebenfalls einen farblosen zähen Sirup dar, doch liefert es wenigstens ein festes Platindoppelsalz, welches in kaltem Wasser schwer löslich ist und sich beim langsamen Erkalten seiner heißen, wäßrigen Lösung in roten Kryställchen abscheidet, die bei 137° erweichen und bei 145° ganz geschmolzen sind.

0.1252 g Sbst.: 0.0246 g Pt.

$[C_5H_{10}N.(CH_2)_5.N(CN).C_5H_{11}, CH_3Cl]_2PtCl_4$. Ber. Pt 20.1. Gef. Pt 19.7.

Piperylen-isoamyl-pentamethylendiamin, $C_5H_{10}N.(CH_2)_5.NH.C_5H_{11}$. Überraschender Weise läßt sich das cyanierte Amylpiperidincadaverinderivat unvergleichlich viel schwieriger wie z. B. das oben beschriebene Ditolylderivat, ja wie es scheint, noch schwieriger wie das Bromamylcyananilin verseifen. Kocht man die Base mehrere Stunden mit 30-prozentiger Schwefelsäure, macht alkalisch und fraktioniert, so geht nur ein kleiner Bruchteil bei 180—200° (10 mm) über, der Rest destilliert als unveränderter Cyankörper bei 210°. Auch bei weiterem sechsstündigem Erhitzen mit der vierfachen Menge rauchender Salzsäure im Rohr auf 120° bleibt noch über die Hälfte unverseift, und erst durch 15- bis 20-stündiges Erhitzen auf 130° wird die Cyangruppe vollständig eliminiert. Das durch Alkali in Freiheit gesetzte und über Kali gut getrocknete, sekundär-tertiäre Amin siedet bei 170—172° (9 mm) und stellt eine leichtbewegliche, farblose, basisch riechende Flüssigkeit dar.

0.1203 g Sbst.: 0.3294 g CO_2, 0.1465 g H_2O. — 0.1088 g Sbst.: 11.8 ccm N (15°, 740 mm).

$C_5H_{10}N.(CH_2)_5.NH.C_5H_{11}$. Ber. C 75.0, H 13.3, N 11.7.
Gef. » 74.7, » 13.5, » 12.3.

Auch die Derivate dieser Base besitzen wenig erfreuliche Eigenschaften: beim Eindampfen mit Salzsäure erhält man ein festes, aber ungemein hygroskopisches Chlorhydrat; das Platinsalz ist in Wasser sehr leicht löslich, die Benzoylverbindung, die natürlich noch basische Eigenschaften besitzt, ölig. Fest und gut krystallisiert konnte nur das Pikrat erhalten werden, welches sich in ätherischer Lösung zunächst als Öl abscheidet, bald fest wird, in kaltem Alkohol (im Gegensatz zum Pikrat der cyanierten Base) ziemlich schwer löslich ist und in reinem Zustand bei 152° schmilzt.

0.1253 g Sbst.: 18.1 ccm N (19.5°, 746 mm).

$C_5H_{10}N.(CH_2)_5.NH.C_5H_{11}, 2\,C_6H_2(NO_2)_3(OH)$. Ber. N 16.04. Gef. N 16.25.

5. *N*-Butyl-piperidin, $C_5H_{10}N.C_4H_9$.

Das bis jetzt noch unbekannte normale Butylderivat des Piperidins wird genau nach der beim Isoamylpiperidin geschilderten Methode aus Butylamin und Dibrompentan gewonnen. Es siedet bei 175—176° und stellt eine leicht bewegliche, intensiv basisch riechende Flüssigkeit dar. Die Ausbeute betrug auch hier 85—90 % der Theorie.

0.1213 g Sbst.: 0.3398 g CO_2, 0.1480 g H_2O. — 0.1534 g Sbst.: 13.8 ccm N (18°, 742 mm).

$C_5H_{10}N.C_4H_9$.	Ber.	C 76.59,	H 13.48,	N 9.93.
	Gef.	» 76.40,	» 13.55,	» 10.14.

Das Pikrat ist in kaltem Alkohol schwer löslich und krystallisiert daraus in glänzenden, gelben Krystallen vom Schmp. 132°.

0.1322 g Sbst.: 17.6 ccm N (16°, 742 mm).

$C_5H_{10}N.C_4H_9, C_6H_2(NO_2)_3(OH)$. Ber. N 15.14. Gef. N 15.18.

Das Platinsalz löst sich leicht in Wasser.

Die Einwirkung von Bromcyan auf das Butylpiperidin findet genau so intensiv wie auf das Isoamylpiperidin statt. Der in Äther unlösliche Teil der Reaktionsmasse, dessen Menge auch etwa 7 % der Ausgangsbase beträgt, erweist sich als wesentlich aus dem bromwasserstoffsauren Salz bestehend, dem vielleicht kleine Mengen einer quartären Verbindung beigemengt sind. Es schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther unscharf bei 205—215° und ergab bei der Analyse.

0.2600 g Sbst.: 0.2150 g AgBr.

$C_5H_{10}N.C_4H_9, HBr$. Ber. Br 36.03. Gef. Br 35.2.

$C_5H_{10}N\begin{matrix}\nearrow C_4H_9 \\ - (CH_2)_5.N(CN)\,C_4H_9 \\ \searrow Br\end{matrix}$. Ber. Br 18.18.

Das im Äther gelöste ε-Bromamyl-cyan-butylamin, $Br.(CH_2)_5.N(CN).C_4H_9$, ist durch nachweisbare, wenn auch geringe Mengen Cyanpiperidin, $C_5H_{10}N.CN$, verunreinigt, denn beim Erhitzen im Vakuum, erhält man bei 100—120° ein geringes Destillat, welches den

charakteristischen Geruch des Cyanpiperidins besitzt und durch Verseifen Piperidin liefert. Der bei weitem größte Teil der Reaktionsmasse ist auch im Vakuum — wie alle bisher untersuchten gebromten Cyanamide — nicht destillierbar.

Piperylen-butyl-cyan-pentamethylendiamin, $C_5H_{10}N.(CH_2)_5.N(CN).C_4H_9$, entsteht wie das analoge Phenyl- und Isoamylderivat, ist aber etwas schwieriger in analysenreinem Zustande zu erhalten.

Die Rohbase ist, weil in dem gebromten Cyanamid kleine Mengen Cyanpiperidin und natürlich Butylbromid enthalten sind, offenbar durch etwas Butylpiperidin (das sich aus Butylbromid bei der Kondensation mit Piperidin bilden kann), verunreinigt und siedet nicht ganz scharf: unter 12 mm Druck beginnt die Destillation unterhalb von 200°, und die Temperatur steigt allmählich auf 212°. Durch mehrmaliges Fraktionieren läßt sich indessen die Hauptmenge als einheitlich bei 206—207° siedende, farblose, schwach basisch riechende Flüssigkeit herausarbeiten.

0.1344 g Sbst.: 0.3532 g CO_2, 0.1445 g H_2O. — 0.1620 g Sbst.: 24.1 ccm N (15.5°, 744 mm).

$C_5H_{10}N.(CH_2)_5.N(CN).C_4H_9$. Ber. C 71.71, H 11.55, N 16.73.
Gef. » 71.67, » 11.94, » 16.98.

Die Salze der Base (Pikrat, Platin- und Golddoppelsalz), und ihr Jodmethylat sind wie bei der Amylverbindung ölig; ihre Verseifung zum cyanfreien Amin läßt sich ebenso schwer wie bei jener durchführen.

6. Derivate des *N*-Amyl-piperidins.

In Anbetracht des Umstandes, daß das Amylpiperidin durch Bromcyan glatt aufgespalten wird, war mit Sicherheit zu erwarten, daß auch tertiäre Piperidine, die am Stickstoff einen substituierten Amylrest tragen, bei der Einwirkung von Bromcyan gleichfalls eine glatte Öffnung des Piperidinringes erleiden würden. Eine bestimmte Klasse solcher Derivate des Amylpiperidins, nämlich Abkömmlinge des ε-Amidoamyl-piperidins, $NH_2.(CH_2)_5.NC_5H_{10}$, ist nun teils durch die im vorhergehenden beschriebenen Versuche, teils durch die Chlorphosphor-Aufspaltung des Piperidins leicht zugänglich geworden: denn die oben beschriebenen Verbindungen der Pentamethylendiaminreihe, $C_5H_{10}N.(CH_2)_5.N{<}^{CN}_{R}$ ($R = C_6H_5$, C_5H_{11}, C_4H_9), sind ja auch als Cyanphenyl- resp. Cyanisoamyl- und Cyanbutyl-ε-amidoamyl-piperidin aufzufassen, und das bei der Aufspaltung des Benzoylpiperidins mit Chlorphosphor und Kondensation der Chlorverbindung $Cl.(CH_2)_5.NH.CO.C_6H_5$ mit Piperidin entstehende, unter dem Namen Benzoylpiperidylcadaverin von Steindorff und mir kürzlich beschriebene Produkt

$C_5H_{10}N.(CH_2)_5.NH.CO.C_6H_5$ stellt benzoyliertes ε-Amidoamyl-piperidin dar[1]). Alle diese vier Basen, in welchen das eine mit sauren Resten beladene Stickstoffatom gegen Bromcyan nach früheren Untersuchungen[2]) indifferent sein muß, reagieren nun in der Tat mit Bromcyan wie das Amylpiperidin selbst: die Reaktion ist beinahe ebenso heftig, und man erhält in geringer Menge ätherunlösliche Verbindungen einerseits, die sich als die Bromhydrate der Ausgangsbasen erweisen, und ätherlösliche, bromhaltige Öle andererseits, die wohl ohne Zweifel den Formeln $\underset{}{Br.(CH_2)_5.}\underset{CN}{N}.(CH_2)_5.\underset{CN}{N}.C_6H_5$ u. s. w. entsprechen, denn sie geben beim Destillieren im Vakuum kein Cyanpiperidin ab, wie dies bei einer Ablösung von $Br.(CH_2)_5.N(CN).C_6H_5$ u. s. w. vom Piperidinkern der Fall sein sollte, und sie kondensieren sich mit Piperidin nicht zu den Ausgangsbasen, was in diesem Fall auch erwartet werden müßte:

$$C_5H_{10}:NH + Br.(CH_2)_5.N(CN).C_6H_5 \rightarrow C_5H_{10}:N.(CH_2)_5.N(CN).C_6H_5,$$

sondern liefern dabei hochmolekulare, im Vakuum erst über 300° (unter partieller Zersetzung) siedende, bromfreie Basen, die wohl sicher dem Typus des Di-ε-amidoamylamins, $NH_2.(CH_2)_5.NH.(CH_2)_5.NH_2$,

$$\left[\text{z. B. } C_5H_{10}N.(CH_2)_5.\underset{CN}{N}.(CH_2)_5.\underset{CN}{N}.C_6H_5\right]$$

angehören. Die genauere Beschreibung dieser Verbindungen, die der experimentellen Untersuchung sehr große Schwierigkeiten entgegenbringen, soll einer besonderen späteren Mitteilung vorbehalten bleiben; der Verlauf der Reaktion erscheint vor allem deshalb von Wichtigkeit, weil sich die Aufspaltung mit Bromcyan und die Kondensation mit Piperidin ohne Zweifel beliebig oft werden wiederholen lassen[3]), so

---

[1]) Diese Berichte **38**, 175 [1905]. Den damals gemachten Angaben sei noch nachgetragen, daß die Verbindung, wenn man sie in größerer Menge herstellt, oft nur schwierig krystallisiert, und daher zur Reinigung am besten einer Destillation im Vakuum unterworfen wird. Sie destilliert unzersetzt bei 252—254° (10 mm) und erstarrt beim Abkühlen sofort zu einer schneeweißen Masse, die den früher angegebenen Schmp. 74° zeigt. Ferner sei noch erwähnt, daß das Goldsalz, das wir nur als Öl erhalten haben, bei längerem Stehen zu gelben, bei 126° schmelzenden Krystallen erstarrt (0.1678 g Sbst.: 0.0529 g Au. Ber. Au 31.4, gef. Au 31.52).

[2]) Diese Berichte **36**, 2286 [1903].

[3]) Je größer der am Piperidinstickstoff befindliche Rest ist, um so größer muß die Tendenz zur Aufspaltung des Piperidinringes werden.

daß der synthetische Aufbau von Hetero-Ketten die auf den den Peptiden etwas verwandten Typus

$$NH_2.(CH_2)_5.NH.(CH_2)_5 \;.\;.\;.\;.\;.\; NH.(CH_2)_5.NH_2$$

zu beziehen sind, und deren erste Glieder die in der vorliegenden Mitteilung beschriebenen Verbindungen darstellen, als durchaus möglich erscheint.

---

562. J. v. Braun: Zur Kenntniss der Haftfestigkeit organischer Radikale am Stickstoff bei der Bromcyan-Reaktion.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 12. August 1907.)

Die bisherigen Untersuchungen über die zwischen tertiären Basen und Bromcyan sich abspielende Reaktion[1]) haben zu einem außerordentlich einfachen Resultat geführt: die Reaktion verläuft immer vollkommen eindeutig, die aus den Basen R_3N und Bromcyan primär höchstwahrscheinlich entstehenden Additionsprodukte R_3N, BrCN spalten sich — im Gegensatz zu den meisten Ammoniumverbindungen $R_4N.Ac$ (Ac = Säurerest) — auch wenn die Reste R von einander verschieden sind, absolut einheitlich nach einer Richtung so, daß nur ein einziges dialkyliertes Cyanamid $R'R''N.CN$ und ein einiges Bromalkyl $R'''Br$ und nicht Gemenge verschiedener Cyanamide und verschiedener Bromalkyle entstehen[2]). Die Richtung dieser Spaltung wird durch die relative Festigkeit vorgezeichnet, mit welcher die einzelnen Alkylreste am Stickstoff haften, und in bezug auf welche sie sich — soweit bis jetzt untersucht — in folgende Reihe ordnen lassen, die

---

[1]) Diese Berichte **33**, 1438, 2728, 2734 [1900]; **35**, 1279 [1902], **36**, 1196 [1903].

[2]) Die Reaktion mit Bromcyan wurde von mir früher mit der Hypothese der Fünfwertigkeit des Stickstoffs in Einklang zu bringen versucht (diese Berichte **33**, 1439 [1900]) und durch die Formeln:

$$R_3N + BrCN = R_3N{<}^{Br}_{CN} = R_2N.CN + BrR$$

interpretiert. Will man hier die inzwischen von Werner entwickelte (vergl. z. B. Ann. d. Chem. **322**, 261 [1902]) geistvolle Hypothese über die Wertigkeit des Stickstoffs in den Ammoniumverbindungen anwenden, so hat man an Stelle der alten Formulierung die folgende zu setzen

$$R_3N + BrCN = (R_3N\;.\;.\;.\;CN)Br = (R_2N.CN\;.\;.\;.\;R)Br = R_2N.CN + BrR,$$

die zwar bei der Reaktion eine Phase mehr, nämlich die Isomerisierung der additionellen Verbindung, annimmt, gerade deshalb aber den Gesamtverlauf der Reaktion plausibler erscheinen läßt, und daher wohl den Vorzug verdient.

links mit dem am lockersten gebundenen **Allyl** beginnt und rechts mit dem außerordentlich fest gebundenen **Phenyl** endet:

Allyl-Benzyl-Methyl-Äthyl-Propyl-Isopropyl-Phenyl.

Andeutungen über die Möglichkeit einer Abweichung von diesem eindeutigen Reaktionsverlauf konnten bisher blos in zwei Fällen wahrgenommen werden: beim Allyldibenzylamin, welches ich in Gemeinschaft mit R. Schwarz auf sein Verhalten gegen Bromcyan geprüft hatte [1], ergab sich, daß es zwar mit BrCN Dibenzylcyanamid und Allylbromid liefert, daß aber stets Spuren des durch den Geruch leicht erkennbaren Benzylbromids mitentstehen, so daß es nahe lag anzunehmen, daß sich neben der Hauptreaktion

$$(C_7H_7)_2N.C_3H_5 + BrCN = (C_7H_7)_2N.CN + Br.C_3H_5$$

spurenweise auch die Nebenreaktion

$$(C_7H_7)_2N.C_3H_5 + BrCN = C_7H_7.N(CN).C_3H_5 + BrC_7H_7$$

abspielt; und bei dem in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen Butylpiperidin findet mit BrCN neben der Aufspaltung des Piperidinringes auch wie es scheint in geringem Grade die Ablösung des Butylrestes statt.

Ich habe nun, um eine Abweichung von dem eindeutigen Verlauf der Bromcyan-Reaktion, deren Kenntnis mir aus verschiedenen Gründen wünschenswert erschien, vollkommen scharf und sicher festzustellen, eine Reihe von Versuchen mit tertären Aminen angestellt, deren Stickstoff mit kleineren oder größeren Alkylresten beladen war; indessen gelang mir dieser Nachweis nicht ein einziges Mal, so lange ich im Gebiete blos kohlenstoff- und wasserstoffhaltiger (offener) Radikale blieb: nirgends konnte, ebenso wenig wie früher, mit Sicherheit die Bildung eines Gemisches verschiedener Cyanamide und Bromalkyle nachgewiesen werden. Die Feststellung der gewünschten — oder besser vielleicht gesagt, der im Grunde unerwünschten — Tatsache, gelang erst, als ich zu zwei Klassen von Verbindungen überging, deren Alkylreste nicht mehr blos Kohlenstoff und Wasserstoff enthielten, sondern als Derivate organischer Carbonsäuren erscheinen: zu tertiären Amidosäurenitrilen und tertiären Amidosäureestern. Befindet sich an einem tertiären Stickstoffatom neben zwei Alkylresten R der Rest $-CH_2.CN$ oder $-CH_2.CO_2C_2H_5$, so finden ohne Rücksicht darauf, wie groß die Alkylreste R sind, zwei Reaktionen statt:

$$R_2N.CH_2.CN + BrCN \begin{cases} \rightarrow R_2N.CN + Br.CH_2.CN & 1. \\ \rightarrow R.N(CN).CH_2.CN + BrR & 2. \end{cases}$$

und

$$R_2N.CH_2.CO_2C_2H_5 + BrCN \begin{cases} \rightarrow R_2N.CN + Br.CH_2.CO_2C_2H_5 & 1. \\ \rightarrow R.N(CN).CH_2.CO_2C_2H_5 + BrR & 2. \end{cases}$$

[1] Diese Berichte **35**, 1285 [1902].

Bedeutet R den Äthylrest, so verläuft sowohl Reaktion 1 wie Reaktion 2 in ergiebiger Weise; geht man zum Propylrest über, so findet neben der überwiegenden Reaktion 1 in unbedeutendem Umfang Reaktion 2 statt; steigt man endlich zum Butylrest herauf, so findet Reaktion 2 nur noch in Spuren statt. Umgekehrt wächst der Umfang der Reaktion 2 ganz bedeutend und wird Reaktion 1 zu einer spurenweisen herabgedrückt, wenn man zu methylierten Verbindungen übergeht. Wenn man also einerseits auch sagen kann, daß der Acetonitril- und der Essigester-Rest annähernd dieselbe Haftfestigkeit am Stickstoff, wie der Äthylrest besitzen, so läßt sich doch auf der anderen Seite den beiden in der oben angeführten Haft-Reihe überhaupt kein bestimmter Platz zuweisen: die einfache, für andere Radikale ermittelte Gesetzmäßigkeit der Reihenfolge bei der Abspaltung gilt für sie nicht mehr.

Von Homologen der dialkylierten Derivate der Amidoessigsäure sind bekanntlich am leichtesten zugänglich die Verbindungen vom Typus $R_2N.CH(CN).R'$, die man entweder aus sekundären Basen und Aldehydcyanhydrinen, oder nach der eleganten Knoevenagel-Buchererschen Methode[1]) aus sekundären Basen und Aldehyden gewinnen kann, so daß ich ursprünglich hoffte, die beim Acetonitril-Rest gemachten Beobachtungen durch Beobachtungen an Propio-, Butyronitril-Rest usw. leicht erweitern zu können. Leider ging diese Hoffnung nicht in Erfüllung: während Amidoacetonitrile mit kleinen Alkylresten am Stickstoff zwar schwieriger als die cyanfreien tertiären Basen — immerhin aber noch glatt — mit Bromcyan reagieren, vertragen die Verbindungen mit längeren Resten (z. B. Dibutylamidoacetonitril) eine Behandlung mit Bromcyan nur schlecht und verharzen leicht, und diese Neigung zum Verharzen steigt so außerordentlich, wenn man zu alkylierten α-Amidopropio- und -butyronitrilen übergeht, daß die genaue Untersuchung der Reaktionsprodukte trotz eines bedeutenden Aufwandes von Zeit und Mühe sich als undurchführbar erwies.

Die im folgenden mitgeteilten Beobachtungen beziehen sich somit im wesentlichen auf: Dimethylamido-acetonitril $(CH_3)_2N.CH_2.CN$, Diäthylamido-acetonitril, $(C_2H_5)_2N.CH_2.CN$, Diäthylamido-essigsäureäthylester, $(C_2H_5)_2N.CH_2.CO_2C_2H_5$, Dipropylamido-acetonitril, $(C_3H_7)_2N.CH_2.CN$, Dipropylamido-essigsäureäthylester, $(C_3H_7)_2N.CH_2.CO_2C_2H_5$ und Diisobutylamido-acetonitril $(C_4H_9)_2N.CH_2.CN$. Besonders leicht ließen sich die zwei parallel neben einander verlaufenden Reaktionen bei den Acetonitrilbasen verfolgen: denn die bei der Reaktion 2 ent-

[1]) Vergl. Knoevenagel, diese Berichte 37, 4073 [1904]; Bucherer, das. 37, 4150 [1904].

stehenden, am Kohlenstoff und am Stickstoff cyanierten Verbindungen gestatten eine bequeme Isolierung dank ihrem hohen Siedepunkt, und das für den Umfang der Reaktion 1 maßgebende Brom-acetonitril zeichnet sich durch die Fähigkeit aus, mit tertiären Aminen, insbesondere mit tertiären Amidosäurenitrilen, zu schwer löslichen und daher leicht isolierbaren, quartären Verbindungen zusammenzutreten. Von diesen Verbindungen, von denen demnächst eine Anzahl zugleich mit einer bequemen Darstellungsmethode für das Brom-acetonitril beschrieben werden soll, wurde namentlich die mit Piperido-acetonitril $C_5H_{10}N.CH_2.CN$ entstehende Verbindung benutzt, deren Beschreibung daher der Beschreibung der eigentlichen Versuche vorausgeschickt sei.

Biscyanomethyl-piperidiniumbromid, $C_5H_{10}N(CH_2.CN)_2Br$.

Das Piperido-acetonitril läßt sich bekanntlich außerordentlich bequem nach Knoevenagel (loc. cit.) aus Piperidin, Natriumbisulfit, Formaldehyd und Cyankalium gewinnen. Bringt man es mit Brom-acetonitril, $Br.CH_2.CN$, zusammen, so findet in der Kälte die Vereinigung zur quartären Verbindung nur sehr langsam statt; beim Erwärmen auf dem Wasserbade schmilzt das Gemenge sehr bald zusammen, erstarrt dann allmählich und verwandelt sich schließlich in einen braunen, festen Krystallkuchen. Durch einmaliges Zerreiben mit kaltem Alkohol und scharfes Absaugen läßt sich die Verbindung analysenrein gewinnen.

0.1521 g Sbst.: 0.1174 g AgBr.

$C_5H_{10}N(CH_2.CN)_2Br$. Ber. Br 32.78. Gef. Br 32.84.

Das Ammoniumbromid schmilzt bei 173° unter Aufschäumen und löst sich leicht in Wasser. 1 l Alkohol löst in der Kälte nicht ganz 1 g, in der Wärme bedeutend mehr.

Schüttelt man die wäßrige Lösung des Bromids mit Chlorsilber und setzt Platinchlorwasserstoffsäure zu, so scheidet sich das Platindoppelsalz, $[C_5H_{10}N(CH_2.CN)_2]_2PtCl_4$, als gelber, in heißem Wasser leicht löslicher Niederschlag ab, der aus Wasser in gelbroten, bei 192° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln krystallisiert.

0.1785 g Sbst.: 0.0472 g Pt

Ber. Pt 26.5. Gef. Pt 26.44.

Dimethylamido-acetonitril, $(CH_3)_2N.CH_2.CN$, und Bromcyan.

Das Dimethylamido-acetonitril ist vor einer Reihe von Jahren von Eschweiler[1]) aus Methylen-cyanhydrin, $CN.CH_2.OH$, und Dimethylamin gewonnen worden. Ebenso glatt erhält man es, wenn man nach

[1]) Ann. d. Chem. **279**, 44 [1884].

dem von Knoevenagel in analogen Fällen angewandten Verfahren zu einer auf dem Wasserbad erwärmten Lösung von Formaldehyd (1 Mol.) und Natriumbisulfit (1 Mol.) ein Molekül einer 33-proz., wäßrigen Dimethylamin-Lösung zusetzt und zur klaren Flüssigkeit Cyankalium (1 Mol.), in wenig Wasser gelöst, gibt. Das sich an der Oberfläche abscheidende, wasserhelle Öl geht nach dem Trocknen völlig konstant bei der von Eschweiler angegebenen Temperatur (137°) über.

Bringt man die Base mit Bromcyan (etwas weniger wie 1 Mol.) zusammen, so findet eine recht heftige Reaktion statt, so daß man nur beim Arbeiten mit verhältnismäßig kleinen Portionen auf einmal (bis zu 10 g etwa) ein Lösungsmittel entbehren kann. Die sich stark unter Gasentwicklung (Brommethyl) erwärmende Flüssigkeit färbt sie braun und setzt eine feste Krystallmasse ab, deren Abscheidung durch Zusatz von Äther vervollständigt wird. Die ätherische Lösung liefert nach dem Trocknen über Pottasche ein fast einheitlich bei 150—151° (12 mm) siedendes, geruch- und farbloses Öl, das auch in einer Kältemischung nicht erstarrt, sich mit allen organischen Lösungsmitteln mischt, leicht von wäßrigen Säuren, dagegen nicht von reinem Wasser und Alkalien aufgenommen wird und sich bei der Analyse als reines *N*-Methyl-cyan-amidoacetonitril erweist.

0.1900 g Sbst.: 0.3541 g CO_2, 0.0945 g H_2O. — 0.0880 g Sbst.: 33.5 ccm N (16°, 755 mm).

$(CH_3)N(CN).CH_2.CN$. Ber. C 50.53, H 5.26, N 44.18.
Gef. » 50.82, » 5.52, » 44.15.

Die durch Äther abgeschiedene, hellgelbe Krystallmasse wird aus Alkohol, worin sie sich namentlich in der Kälte schwer löst, in kompakten, weißen, an der Luft zerfließlichen Nadeln erhalten, und stellt, wie bei der einheitlichen Natur der ätherlöslichen Cyanverbindung zu erwarten war, reines, durch Addition des durch Bromcyan abgespaltenen Brommethyls an Dimethylamido-acetonitril entstandenes Trimethyl-cyanomethyl-ammoniumbromid dar.

0.1619 g Sbst.: 0.1184 g AgBr. — 0.2045 g Sbst.: 0.2150 g AgBr.

$(CH_3)_3N(CH_2.CN)Br$. Ber. Br 44.69. Gef. Br 44.3, 44.7.

Das quartäre Bromid entsteht vermöge der großen Additionstendenz des Brommethyls an die tertiäre Ausgangsbase in recht beträchtlicher Menge. Seine Quantität entspricht beinahe der Hälfte des angewandten Dimethylamido-acetonitrils.

Das dem Bromid entsprechende Jodid ist vor nicht langer Zeit von Klages[1]) durch Addition von Jodmethyl an Dimethylamido-acetonitril erhalten worden. Wie aus dem Jodid, so läßt sich aus

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 65, 188 [1902].

dem Bromid durch Behandeln mit Silberoxyd, Entsilbern mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen reines, gewöhnliches **Betain** erhalten.

0.1771 g Sbst.: 18.2 ccm N (14°, 730 mm).

$(CH_3)_3N.CH_2.CO_2$. Ber. N 11.96. Gef. N 11.6.

Arbeitet man mit kleinen Mengen Dimethylamido-acetonitril, so lassen sich keine anderen Produkte der Reaktion außer den zwei beschriebenen wahrnehmen; erst wenn man sehr erhebliche Mengen (gegen 100 g) verarbeitet, gelingt es, bei der Destillation des Methylcyan-amidoacetonitrils einen äußerst geringen Vorlauf zu erhalten, welcher Brom enthält und den charakteristischen, vom Bromcyan verschiedenen Geruch des **Brom-acetonitrils** zeigt, so daß in ganz untergeordnetem Maße auf das Stattfinden der Reaktion 1) (vergl. S. 3934) geschlossen werden kann.

Diäthylamido-acetonitril, $(C_2H_5)_2N.CH_2.CN$, **und Bromcyan.**

Das Diäthylamido-acetonitril, welches nach **Knoevenagel** und **Mercklin**[1]) aus Diäthylamin, Formaldehyd, Natriumbisulfit und Cyankalium dargestellt wurde, reagiert mit Bromcyan bedeutend träger wie die Methylverbindung; das Bromcyan löst sich zunächst unter Abkühlung auf, dann tritt zwar schwache Erwärmung ein, man muß aber, um die Reaktion zu Ende zu führen, noch mehrere Stunden im verschlossenen Rohr auf dem Wasserbad erwärmen. Die gelblich gefärbte, flüssige Reaktionsmasse, die unter einem geringen Überdruck steht, enthält einen festen, hygroskopischen, ätherunlöslichen Körper und ein ätherlösliches, bromhaltiges Öl. Das letztere liefert (nach dem Trocknen seiner ätherischen Lösung) beim Destillieren im Vakuum (10 mm) im wesentlichen zwei Fraktionen, eine relativ große von 55—75° und eine relativ kleine um 150° herum. Die erstere ist bromhaltig, zeigt einerseits den süßlichen Geruch nach Diäthylcyanamid, andererseits den durchdringenden, die Schleimhäute angreifenden Geruch des Bromacetonitrils. Die höher siedende Fraktion ist bromfrei, riecht schwach gewürzig, geht beim nochmaligen Fraktionieren unter 9 mm Druck konstant bei 150° über, und erweist sich der Analyse zufolge als ***N*-Äthyl-cyan-amidoacetonitril**. Die Menge entspricht ungefähr 40 % der angewandten Base.

0.1550 g Sbst.: 0.3141 g CO_2, 0.0942 g H_2O.

$C_2H_5.N(CN).CH_2.CN$. Ber. C 55.04, H 6.40

Gef. » 55.26, » 6.75.

Diäthyl-cyanamid (Sdp. 68° bei 10 mm) und **Brom-acetonitril** (Sdp. ca. 40° bei 10 mm) lassen sich nicht glatt von einander durch Destillation trennen: daß in der Fraktion 55—75° das erstere enthalten ist, läßt sich zeigen, indem man mit Bromwasserstoffsäure verseift, alkalisch macht und Wasserdampf durchleitet; es verflüchtigt sich Di-

[1]) Diese Berichte 37, 4087 [1904].

äthylamin, welches in Form seines Chlorhydrates (Schmp. 215°) identifiziert wurde; das in der Fraktion enthaltene Brom-acetonitril kann durch Erwärmen mit etwas überschüssigem Piperido-acetonitril und Zusatz von Alkohol isoliert werden.

0.1522 g Sbst.: 0.1160 g AgBr.

$C_5H_{10}N(CH_2.CN)_2Br$. Ber. Br 32.78. Gef. Br 32.44.

Seine Menge entspricht etwas mehr als 50% des angewandten Diäthylamido-acetonitrils.

Das in Äther unlösliche Produkt der Reaktion zwischen Bromcyan und Diäthylamido-acetonitril entsteht nur in geringer Menge (ca. 1 g aus 20 g) und stellt keine quartäre Verbindung dar, sondern ein bromwasserstoffsaures Salz, und zwar den Analysen zufolge nicht das Bromhydrat der Ausgangsbase, sondern im wesentlichen des Äthylamido-acetonitrils: $C_2H_5.NH.CH_2.CN, HBr$.

0.1685 g Sbst.: 0.1904 g AgBr. — 0.1715 g Sbst.: 24.5 ccm N (18.5°, 750 mm).

$C_2H_5.NH.CH_2.CN, BrH$.	Ber.	Br 48.48, N 16.9.
$(C_2H_5)_2N.CH_2.CN, BrH$.	»	» 41.45, » 14.5.
	Gef.	» 48.10, » 16.3.

Es entsteht offenbar aus einem primär gebildeten Anlagerungsprodukt von BrC_2H_5 an $(C_2H_5)_2N.CH_2.CN$ unter Abspaltung von Äthylen (daher der Druck im Reaktionsgefäß), wie dies für analoge Fälle ja zuweilen bereits beobachtet worden ist [1]).

Diäthylamido-essigsäureäthylester, $(C_2H_5)_2N.CH_2.CO_2C_2H_5$, und Bromcyan.

Ganz analog wie beim Diäthylamido-acetonitril ist der Verlauf der Reaktion beim Diäthylamido-essigsäureäthylester, welchen man leicht aus Diäthylamin und Bromessigester in ätherischer Lösung bereiten kann. Das nach mehrstündiger Einwirkung von Bromcyan (bei gewöhnlicher Temperatur und Gegenwart von etwas Äther) entstehende Reaktionsprodukt enthält außer einer — nicht näher untersuchten — ätherunlöslichen Verbindung ein Öl, welches eine niedrig (bei 55—100°) und eine höher (bei 139°) siedende Fraktion liefert. In der ersten wurde die Gegenwart von Diäthyl-cyanamid wie vorhin durch Verseifung zum Diäthylamin nachgewiesen, der Brom-essigester gab sich ohne weiteres durch seinen die Augen angreifenden Geruch zu erkennen. Die höher siedende Fraktion besteht aus reinem Äthyl-cyanamidoessigester.

1) Vergl. z. B. diese Berichte **33**, 2728 [1900].

0.1357 g Sbst.: 22.1 ccm N (18°, 740 mm).

$C_2H_5.N(CN).CH_2.CO_2C_2H_5$. Ber. N 17.94. Gef. N 18.3.

Auch hier findet unter dem Einfluß des Bromcyans die Eliminierung der Äthyl- und der Essigester-Gruppe etwa in gleichem Betrage statt.

Dipropylamido-acetonitril, $(C_3H_7)_2N.CH_2.CN$, und Bromcyan.

Das Dipropylamido-acetonitril kann leicht aus Dipropylamin nach der beim Dimethylamin beschriebenen Methode gewonnen werden und stellt eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Geruch dar, die im Vakuum (12 mm) konstant zwischen 89 und 90° siedet.

0.1034 g Sbst.: 0.2597 g CO_2, 0.1098 g H_2O.

$(C_3H_7)_2N.CH_2.CN$. Ber. C 68.57, H 11.42.
Gef. » 68.50, » 11.79.

Mit Platinchlorwasserstoffsäure liefert die salzsaure Lösung der Base auch bei großer Konzentration keine Fällung; dampft man ein, so wird die Cyangruppe verseift und Platinsalmiak abgeschieden (gef. Pt 43.4, ber. Pt 43.92). Das Jodmethylat scheidet sich in ätherischer Lösung langsam in weißen, glänzenden Blättchen ab, die sich spielend leicht in Alkohol lösen, bei 130° erweichen und bei 150° unter Aufschäumen schmelzen.

0.1568 g Sbst: 0.1300 g AgJ.

$(C_3H_7)N.CH_2.CN, JCH_3$ Ber. J 45.03. Gef. J 44.81.

Mit Bromcyan reagiert die Propylverbindung noch etwas langsamer wie der analoge Äthylkörper: die nach mehrstundigem Erhitzen mit BrCN im Rohr auf 100° resultierende gelbe Flussigkeit enthält nur Spuren einer ätherunlöslichen Verbindung, die durch Äther als Öl abgeschieden wird. Die mit verdunnter Säure ausgeschüttelte, uber Pottasche getrocknete, ätherische Lösung hinterläßt ein bromhaltiges Öl, dessen Hauptmenge bei 50—100° (12 mm) übergeht und, wie sich aus dem Geruch, ferner aus der Verseifung zum Dipropylamin und aus der Vereinigung mit Piperido-acetonitril zur quartären Verbindung $C_5H_{10}N(CH_2.CN)_2Br$ erkennen ließ, aus Dipropylcyanamid, $(C_3H_7)_2N.CN$, und Brom-acetonitril besteht. Ein kleiner Teil hinterbleibt im Destillierkolben, geht erst bei 155—156° über, ist bromfrei, mit organischen Lösungsmitteln mischbar, in verdünnten Säuren unlöslich und erweist sich als Propyl-cyan-amidoacetonitril $C_3H_7.N(CN).CH_2.CN$.

0.1528 g Sbst.: 0.3300 g CO_2, 0.1062 g H_2O.

$C_3H_7.N(CN).CH_2.CN$. Ber. C 58.54, H 7.31.
Gef. » 58.90, » 7.72.

Seine Menge entspricht etwa 20—25 % des angewandten Dipropylamido-acetonitrils; der Rest der Base liefert Brom-acetonitril und Dipropyl-cyanamid.

Dipropylamido-essigsäureäthylester, $(C_3H_7)_2N.CH_2.CO_2C_2H_5$, und Bromcyan.

Der noch unbekannte Amidoester entsteht glatt aus Dipropylamin (2 Mol.) und Brom-essigester (1 Mol.) in ätherischer Lösung. Das ätherische Filtrat vom abgeschiedenen bromwasserstoffsauren Dipropylamin wird zur Entfernung von unverändertem Brom-essigester mit verdünnter Säure ausgeschüttelt, der Dipropylester mit Alkali in Freiheit gesetzt, getrocknet und im Vakuum fraktioniert; er destilliert, abgesehen von einem kleinen Verlauf, unter 15 mm Druck konstant bei 104°, bei gewöhnlichem Druck allerdings unter geringer Zersetzung bei 204°, und stellt eine farblose Flüssigkeit von basischem Geruch dar.

0.1257 g Sbst.: 0.2945 g CO_2, 0.1290 g H_2O. — 0.1845 g Sbst.: 11.9 ccm N (17°, 740 mm).

$(C_3H_7)_2N.CH_2.CO_2C_2H_5$. Ber. C 64.17, H 11.23, N 7.48.
Gef. » 63.90, » 11.40, » 7.30.

Das Platinsalz und das Pikrat krystallisieren nicht, auch das Jodmethylat konnte nicht in fester Form erhalten werden.

Die Reaktion des Dipropylamido-essigesters mit Bromcyan verläuft etwas träger wie die des Diäthylesters, aber intensiver wie die des Dipropylamido-acetonitrils. Sie ist zu Ende, wenn man die Komponenten ohne Lösungsmittel einige Stunden stehen läßt und dann kurz erwärmt. Die Herausarbeitung der Reaktionsprodukte ist hier schwieriger wie in den beschriebenen Fällen: bei 68—110° (15 mm) geht ein bromhaltiges Öl über, welches Brom-essigester und Dipropyl-cyanamid (Sdp. ca. 100° bei 15 mm) enthält; dann steigt die Temperatur, und es destilliert der Rest bromfrei ununterbrochen bis gegen 150° über, ohne daß eine einheitliche Fraktion sich auffangen läßt. Daß in den hochsiedenden Anteilen Propyl-cyan-amidoessigester $C_3H_7.N(CN).CH_2.CO_2C_2H_5$ (welcher gegen 150° sieden dürfte) enthalten ist, unterliegt wohl keinem Zweifel, auch daß seine Menge geringer ist wie die beim analogen Versuch entstehende Menge von $C_2H_5.N(CN).CH_2.CO_2C_2H_5$, läßt sich leicht abschätzen; die Isolierung der Verbindung in ganz reinem Zustande ließ sich aber nicht durchführen.

Diisobutylamido-acetonitril, $(C_4H_9)_2N.CH_2.CN$, und Bromcyan.

Das Diisobutylamido-acetonitril wird, wie die anderen tertiären Amidoacetonitrile, aus Diisobutylamin erhalten und stellt wie alle diese Verbindungen ein farbloses, basisch riechendes Öl dar, welches unter 11 mm Druck bei 95—96° destilliert.

0.1004 g Sbst.: 0.2620 g CO_2, 0.1106 g H_2O.

$(C_4H_9)_2N.CH_2.CN$. Ber. C 71.43, H 11.9.
Gef. » 71.17, » 12.2.

Bringt man es mit Bromcyan zusammen, so ist bei gewöhnlicher Temperatur auch nach längerem Stehen keine Einwirkung wahrzunehmen. Bei

mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad erhält man zwar eine gelbbraune Flüssigkeit, dieselbe liefert auch auf Zusatz von Äther eine geringe ätherunlösliche (ölige) Abscheidung, destilliert man sie aber, so erhält man bis 90° (12 mm) nur einen ganz minimalen, aus Brom-acetonitril bestehenden Vorlauf, der Rest destilliert bei ca. 100° völlig ohne Rückstand über, während das Diisobutyl-cyanamid, $(C_4H_9)_2N.CN$, unter diesem Druck bei 110° siedet und für das Isobutyl-cyan-aminoacetonitril $C_4H_9.N(CN).CH_2.CN$ ein Siedepunkt von ca. 160° zu erwarten wäre. Auch bei 10—12-stündigem Erhitzen ist die Reaktion eine noch sehr unvollständige, und erst bei 30-stündigem Erwärmen ist die Bromacetonitril-Ausbeute eine erhebliche. Das Reaktionsprodukt stellt dann aber eine schwarze Flüssigkeit von verharztem Aussehen dar, und Äther fällt aus ihr eine bedeutende Menge einer teerigen Masse. Destilliert man, so geht bis 90° Bromacetonitril in reichlicher, wenn auch lange nicht der berechneten Ausbeute über; bei 100—115° erhält man eine wasserhelle Hauptfraktion, die wohl das mit etwas Ausgangssubstanz verunreinigte Diisobutylcyanamid darstellt (die Zusammensetzung der beiden Verbindungen ist eine sehr ähnliche):

0.1139 g Sbst.: 0.2962 g CO_2, 0.1241 g H_2O.

$(C_4H_9)_2N.CN$. Ber. C 70.10, H 11.7,
$(C_4H_9)_2N.CH_2.CN$. » » 71.43, » 11.9,
Gef. » 70.93, » 12.1,

und der Rest destilliert unter partieller Zersetzung und Hinterlassung einer geringen Menge Harz von 120—160°, wobei nur wenige Tropfen oberhalb von 145° übergehen. Unter diesen Umständen ist natürlich eine Isolierung des in der hochsiedenden Fraktion sicher enthaltenen Isobutyl-cyan-amidoacetonitrils kaum möglich.

Diisobutyl-α-amidopropionitril, $(C_4H_9)_2N.CH(CH_3).CN$, und
Diisoamyl-α-amidopropionitril, $(C_5H_{11})_2N.CH(CH_3).CN$,

gaben — ebenso wie einige weitere homologe, hier nicht weiter zu beschreibende tertiäre Amidonitrile — noch ungünstigere Resultate wie das Dibutyl-amidoacetonitril.

Das Diisobutyl-amidopropionitril entsteht glatt aus Diisobutylamin und Aldehydcyanhydrin unter Erwärmung und Abspaltung von Wasser, wird in Äther aufgenommen, mit Pottasche getrocknet und destilliert unter 10 mm Druck wasserklar bei 101—102°.

0.1251 g Sbst.: 0.3314 g CO_2, 0.1400 g H_2O.

$(C_4H_9)_2N.CH(CH_3).CN$. Ber. C 72.52, H 12.00.
Gef. » 72.26, » 12.40.

Das Diisoamyl-amidopropionitril siedet unter 12 mm Druck bei 129°.

0.1265 g Sbst.: 0.3452 g CO_2, 0.1365 g H_2O.

$(C_5H_{11})_2N.CH(CH_3)CN$. Ber. C 74.3, H 12.38.
Gef. » 74.4, » 12.00.

Beide Verbindungen reagieren bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromcyan nicht merklich, beim Erwärmen unterliegen sie zum größten Teil unter Braun- resp. Schwarzfärbung einer Verharzung, so daß die Isolierung der einzelnen Reaktionsprodukte bei keinem der zahlreichen Versuche gelang.

---

563. J. v. Braun: Keton-Synthesen mit Hilfe von Dibrompentan. I.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 12. August 1907.)

Daß 1.5-Dihalogenverbindungen der Fettreihe mit β-Ketonsäureestern zu Cyclohexamethylenderivaten zusammentreten, haben bereits vor einer Reihe von Jahren Freer und Perkin[1]) am 1.5-Dibromhexan, $Br.(CH_2)_4.CHBr.CH_3$, und Kipping und Perkin[2]) am Phenylpentamethylenbromid, $Br.(CH_2)_4CHBr.C_6H_5$, gezeigt. Beide liefern mit Acetessigester cyclische Acetylcarbonsäureester,

$$(CH_2)_4 < \begin{matrix} CH.R \\ \vdots \\ C < \begin{matrix} CO\,CH_3 \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix} \end{matrix} \quad (R = CH_3 \text{ oder } C_6H_5),$$

die durch Verseifen einesteils in die Säuren $(CH_2)_4 < \begin{matrix} CH.R \\ \vdots \\ CH.CO_2H \end{matrix}$, anderenteils in die Ketone $(CH_2)_4 < \begin{matrix} CH.R \\ \vdots \\ CH.CO.CH_3 \end{matrix}$ übergeführt werden können. Daß natürlich auch das einfachste 1.5-Dibromid, das Dibrompentan $Br.(CH_2)_5.Br$ ein bequemes Ausgangsmaterial für Synthesen von Hexamethylenverbindungen darstellen muß, war mir von vornherein klar, und ich habe daher bald nach der Entdeckung der Bereitungsmethode für dieses Dibromid — zum Teil noch mit meinem damaligen Mitarbeiter A. Steindorff — eine Reihe von synthetischen Versuchen nach dieser Richtung begonnen[3]). Durch andere Arbeiten, die sich inzwischen eingeschoben haben, war ich bis jetzt verhindert, die Untersuchung in der gewünschten Weise nach allen Richtungen abzurunden, möchte aber heute wenigstens die **Reaktion des Penta-**

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **53**, 202 [1888]; diese Berichte **21**, 735 [1888].

[2]) Journ. Chem. Soc. **57**, 320 [1890].

[3]) Aus unreinem Dibrompentan, welches zum größeren Teil aus Dibrombutan bestand, haben bereits im Jahre 1894 Haworth und Perkin (Journ. Chem. Soc. **65**, 103) durch Einwirkung von Malonsäureester und Verseifung in geringer Ausbeute Hexahydrobenzoesäure erhalten.

methylendibromids mit Acetessigester kurz schildern, um so mehr als eins von den Produkten, zu denen man hierbei gelangt, das Hexahydroacetophenon, $(CH_2)_5 > CH.CO\,CH_3$, welches vor vier Jahren bereits Bouveault[1]) durch Oxydation des zugehörigen Alkohols isoliert hat, soeben auch von Darzens[2]) auf einem Wege dargestellt worden ist, welcher ebenso wie die von mir benutzte Methode wohl auch die homologen Ketone $(CH_2)_5 > CH.CO.R$ zugänglich machen wird.

Die Reaktion zwischen Dibrompentan und Natriumacetessigester spielt sich in etwas komplizierterer Weise ab, als dies beim methylierten und phenylierten Derivat des Pentamethylenbromids der Fall ist; während diese nach den Mitteilungen von Perkin und seinen Mitarbeitern so gut wie ausschließlich in die geschlossenenen hydroaromatischen Verbindungen übergeführt werden können, nimmt die Reaktion beim Dibrompentan stets einen doppelten Verlauf: es ist einerlei, ob man das Bromid (1 Mol.) mit 2 Mol. Acetessigester und einer Auflösung von 2 Atomen Natrium in Alkohol bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion behandelt, oder ob man erst ein Atom Natrium zusetzt und nach Eintritt der neutralen Reaktion das zweite, ob man endlich im Verhältnis 1 Mol. Dibromid : 1 Mol. Ester : 2 Atom Natrium arbeitet — man erhält stets nebeneinander zwei Produkte, deren Entstehung durch die Gleichungen:

$$(CH_2)_5Br_2 + 2\,NaCH(CO.CH_3).CO_2C_2H_5$$
$$= C_2H_5O_2C.CH(CO.CH_3).(CH_2)_5.CH(CO.CH_3).CO_2C_2H_5 + 2\,NaBr$$

und

$$(CH_2)_5Br_2 + 2\,NaCH(CO.CH_3).CO_2C_2H_5$$
$$= (CH_2)_5 > C(CO.CH_3).CO_2C_2H_5 + CH_2(CO.CH_3).CO_2C_2H_5 + 2\,NaBr$$

wiedergegeben wird; auf 1 Mol. der offenen Verbindung entstehen meist 2 Mol. der cyclischen, doch ist dieses Verhältnis Schwankungen unterworfen, die, wie es scheint, von der Geschwindigkeit, mit der die Reaktion eingeleitet wird, abhängen. Bei Zimmertemperatur findet zwischen einer alkoholischen Lösung von Dibromid, Acetessigester und Natrium (man verwendet, da das für das Endergebnis gleichgultig ist, aus praktischen Gründen von vornherein 2 Atome Natrium) auch bei längerem Stehen keine Reaktion statt. Erwärmt man auf dem Wasserbad, so findet — je nach der angewandten Menge des Lösungsmittels nach kürzerer oder längerer Zeit — gewöhnlich ein plötzliches stürmisches Aufwallen der Flüssigkeit statt, Bromnatrium wird abgeschieden, und die alkalische Reaktion verschwindet zum

[1]) Bull. Soc. Chim. [3] **29**, 1049 [1903].

[2]) Compt. rend. **144**, 1123; Chem. Zentralblatt **1907**, II, 332.